Über die Spannungsreihe positivierter Äthylene.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn.

Von

GEORG LÄUFER

aus Bochum.

Bonn 1938

Anton Brand.

Referent: Professor Dr. R. Wizinger.
Korreferent: Professor Dr. Dr. h. c. P. Pfeiffer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken meines Vaters.
Meiner lieben Mutter.

Vorliegende Arbeit wurde am Chemiſchen Inſtitut der Univerſität in Bonn ausgeführt.

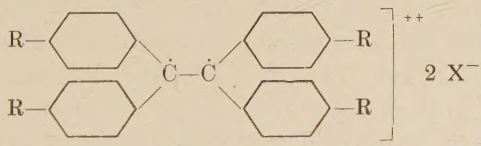
Meinem verehrten und hochgeſchätzten Lehrer, Herrn Profeſſor Dr. R. Wizinger, ſpreche ich für ſein unermüdliches Intereſſe, mit dem er den Fortſchritt dieſer Arbeit förderte und für ſeine zahlreichen Anregungen meinen ehrerbietigſten Dank aus.

Theoretischer Teil.

Das Tetraphenyläthylen hat bekanntlich nur ein sehr geringes Additionsvermögen. Jod und Brom werden überhaupt nicht mehr addiert, Chlor nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln. Doch auch hier ist die Bindung so locker, daß beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das Tetraphenylchloräthan wieder in seine Komponenten zerfällt. Diese Verbindung besitzt die Eigenschaften eines normalen nichtionoiden Äthan-Derivates. Sie ist farblos, löslich in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, unlöslich dagegen in Wasser.

Die Einführung positivierender Gruppen (CH_3O-, HO-, H_2N-, $(CH_3)_2N$-, $(C_2H_5)_2N$-, Ringschluß durch O〈, S〈, RN〈) ändert das Bild nun wie folgt:

Die beiden Äthylenkohlenstoffatome werden befähigt, negative Reste zu addieren, und zwar nicht mehr nichtionoid, d. h. unmittelbar am Kohlenstoff, sondern ionoid. Es entstehen also ionisierte Verbindungen mit Salzcharakter, die in Wasser löslich, in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äther dagegen unlöslich sind. Sie enthalten zwei koordinativ ungesättigte, ionoide Kohlenstoffatome, kurz: es werden Dicarbeniumsalze erhalten.



Diese Verbindungen sind sämtlich tieffarbig, da sie zwei Carbeniumchromophore in Verbindung mit Arylgruppen und positivierenden Auxochromen enthalten. [1])

Je stärker man das Äthylen positiviert, um so leichter findet der Übergang in ein Dicarbeniumsalz statt und umso größer ist die

1) W. Dilthey, J. pr. (2) 109, 273 ff. (1925). R. Wizinger u. J. Fontaine, Dissertation Bonn 1928. R. Wizinger u. W. Brunnert, Dissertation Bonn 1930.

Ionenbeſtändigkeit und damit die Hydrolyſenechtheit der Farbſalze. Elektrochemiſch verhält ſich ein poſitiviertes Äthylen wie ein ſchwach poſitives zweiwertiges Metall. Einem ſtärker poſitivierten Äthylen entſpricht ein ſtärker poſitives zweiwertiges Metall, einem ſchwächer poſitivierten Äthylen ein entſprechend ſchwächer poſitives Metall, ſodaß man analog der Spannungsreihe der Metalle von einer

Spannungsreihe der Äthylene

ſprechen kann. [2])

Daraus müßte ſich die Folgerung ergeben, daß nicht nur ſtärker elektropoſitive Metalle, ſondern auch poſitivierte Äthylene ſchwächer elektropoſitive Metalle aus ihren Salzen verdrängen können. Gegenſtand vorliegender Arbeit war es nun, die Richtigkeit dieſes Gedankenganges zu prüfen.

Zu der Unterſuchung wurden folgende Äthylene herangezogen: Oktaäthyltetraaminotetraphenyläthylen, Oktamethyltetraaminotetraphenyläthylen, Tetraaminotetraphenyläthylen, Tetramethyldiaminotetraphenyläthylen, Tetramethoxytetraphenyläthylen, Tetraoxytetraphenyläthylen, Dixanthylen, Thiodixanthylen und Tetraphenyläthylen. Sie wurden in Reaktion gebracht mit: Silberperchlorat, Silbernitrat, Ferrichlorid, Mercurichlorid, Kupferchlorid, Kupfernitrat und Kupferſulfat.

Das Oktaäthyltetraaminotetraphenyläthylen wurde dargeſtellt durch Reduktion des Tetraäthyldiaminobenzophenons mit Stanniol in rauchender Salzſäure. [3]) Dieſes Äthylen iſt durch die vier Diäthylaminogruppen ſo ſtark poſitiviert, daß es ſich ſchon an der Laboratoriumsluft durch Farbſalzbildung dunkel färbt.

Das Oktamethyltetraaminotetraphenyläthylen läßt ſich in entſprechender Weiſe aus Michlerſchem Keton gewinnen. Es wurde mir von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger zur Verfügung geſtellt. Auch

---

2) Ausgehend von zum Teil verwandten Gedankengängen ſpricht R. Weitz von einer Spannungsreihe der Triphenylaminderivate. Vgl. B. 59, 2307 (1926).

3) R. Wizinger u. R. Knipp, Diſſertation Bonn 1931, Seite 42.

bei diesem Äthylen bewirkt die starke Positivierung schon eine große Empfindlichkeit gegen die säurehaltige Laboratoriumsluft.

Nach den Angaben von R. Knipp[4]) wurde das Tetraaminotetraphenyläthylen durch Reduktion des Tetranitrotetraphenyläthylens mit Zinnchlorür und Salzsäure gewonnen. Die Herstellung des Tetranitrotetraphenyläthylens wurde ebenfalls in Anlehnung an die Arbeiten von R. Knipp[5]) durch nitrieren des Tetraphenyläthylens dargestellt, doch konnte durch Änderung dieser Methode die Ausbeute von 35% (bei Knipp) auf 55% an reinem Äthylen gesteigert werden. Bezüglich der Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen. Die Reduktion dieses reinen Tetranitrotetraphenyläthylens lieferte reines Amin in 97%iger Ausbeute.

Das Tetramethyldiaminotetraphenyläthylen wurde nach R. Willstätter und M. Goldmann[5]) durch Reduktion des p-Dimethylaminobenzophenons mit Stanniol und rauchender Salzsäure gewonnen. Die beiden Dimethylaminogruppen bedingen ebenfalls eine starke Positivierung, sodaß auch dieses Äthylen schon an der Laborluft Farbsalze (rot) zu bilden vermag.

Das Tetraoxytetraphenyläthylen wurde zuerst nach A. Behr[7]) aus dem Baryumsalz der Tetraphenyläthylentetrasulfosäure durch Alkalischmelze gewonnen. Die Ausbeuten nach diesem Verfahren sind jedoch so gering — nur ganz wenige Prozent —, daß versucht wurde, das Äthylen auf einem andern Wege darzustellen. Es lag der Gedanke nahe, das nun gut zugängliche Tetraaminotetraphenyläthylen als Ausgangsprodukt zu nehmen, es zu diazotieren und dann zu verkochen. Dabei stellte sich jedoch heraus, daß ein Diazotieren aller vier Aminogruppen unter den üblichen Bedingungen nicht erreicht werden kann. Nach dem Verkochen des diazotierten Produktes wurde ein brauner Körper erhalten, der mit dem Tetraoxytetraphenyläthylen nichts gemein hatte. Vermutlich war nur ein Teil der Aminogruppen durch Oxygruppen ersetzt worden. Ein befriedigen-

4) R. Wizinger und R. Knipp, Dissertation Bonn 1931, Seite 42.
5) Desgl. Seite 37.
6) B. 39, 3768 (1906).
7) B. 5, 277 (1892).

der Erfolg konnte aber durch Entmethylierung von Tetramethoxytetraphenyläthylen mit Aluminiumbromid in Benzol erzielt werden. Wenn die Ausbeute auch durch Kondenſationsprodukte des Äthylens mit dem Löſungsmittel Benzol geſchmälert wird (ſiehe auch W. Loewe, Diſſertation Bonn 1936, Seite 15), ſo iſt ſie doch in Hinſicht auf die ſchlechten Ausbeuten nach dem „Behr'ſchen" Verfahren immer noch recht gut. Durch zweimaliges Umkriſtalliſieren aus Eiseſſig konnte ein recht reines Äthylen in einer Ausbeute von 33% erhalten werden.

Dixanthylen wurde nach den Angaben von v. Konſtanecky [8]) durch Reduktion von Xanthon mit Zinkſtaub in Eiseſſig dargeſtellt, das Xanthon ſelbſt nach W. Perkin [9]) durch Deſtillation von Salicylſäure mit Eſſigſäureanhydrid.

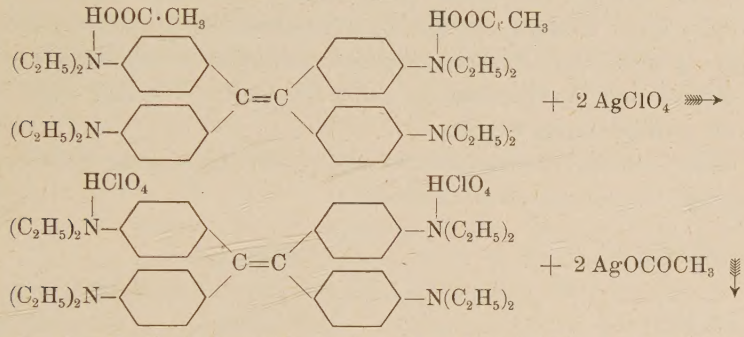
Durch Reduktion von Thioxanthon nach F. Mayer [10]) mittels Zinkſtaub in Eſſigſäure wurde das Thiodixanthylen gewonnen. Das Thioxanthon ſelbſt iſt leicht zugänglich durch Kondenſation von Thioſalicylſäure mit Benzol und konzentrierter Schwefelſäure. [11])

Das Tetraphenyläthylen endlich ſtellte ich dar nach J. H. Ziegler [11a]) durch Reduktion von Diphenylmethan mit Schwefel. Die Ausbeute iſt zufriedenſtellend.

Die Unterſuchungen begannen bei dem am ſtärkſten poſitivierten Äthylen, dem Oktaäthyltetraaminotetraphenyläthylen. Wird dieſes in der Kälte in Eiseſſig mit Silberperchlorat (1 Mol Äthylen mit zwei Molen Silberperchlorat) zur Reaktion gebracht, ſo findet folgende merkwürdige Umſetzung ſtatt: Aus der blaßgrünen Löſung ſcheiden ſich faſt quantitativ zwei Mole Silberacetat aus. Mit Äther kann aus der Flüſſigkeit ein blaßgrüner Körper gefällt werden, der ziemlich exploſiv iſt. Mit alkoholiſchem Kali wird dieſer in Oktaäthyltetraaminotetraphenyläthylen und Kaliumperchlorat aufgeſpalten. Es liegt alſo das Perchlorat des Äthylens vor, bei dem die Über-

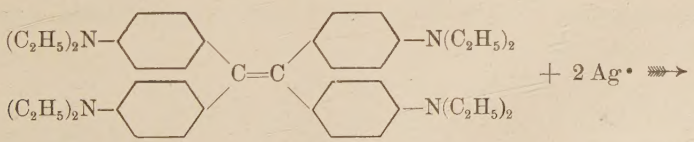
8) B. 28, 2310 (1895).
9) B. 16, 339 (1883).
10) B. 42, 1134 (1909); C. 1909, 1573.
11) Journ. Chem. Soc. 97, II, 1296 (1910).
11a) B. 21, 780 (1888).

chlorſäure ammoniumſalzartig an die Diäthylaminogruppen gebunden iſt. In der Kälte findet alſo noch keine Entladung des Silberions ſtatt, vielmehr haben wir es hier mit einer doppelten Umſetzung zu tun, wobei das am ſchwerſten lösliche Salz auskriſtalliſiert. Der Vorgang entſpricht folgendem Formelbild:

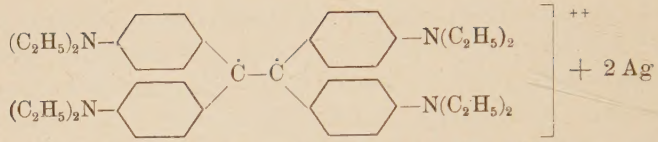


Dieſes Ergebnis beweiſt, daß in der Eiseſſigſöſung des Äthylens zumindeſt bis zu einem gewiſſen Gleichgewicht das Ammoniumacetat des Äthylens vorhanden ſein muß.

Erſt in der Hitze nimmt das Äthylen die elektriſche Ladung des Silberions auf und bildet mit dem negativen ClO_4-Ion das tiefarbige Perchlorat. Erwärmt man die Löſung von Äthylen und Silberperchlorat in Eiseſſig oder beſſer in Alkohol, ſo ſchlägt die blaßgrüne Farbe raſch in ſehr intenſiv blau-violett um und metalliſches Silber fällt aus (2 Atome). Beim Erkalten ſcheidet ſich das Farbſalz in ſchön goldig-grün glänzenden Kriſtällchen aus. Es erweiſt ſich als identiſch mit dem von R. K n i p p [12]) auf anderem Wege dargeſtellten Oktaäthyltetraaminotetraphenyldicarbeniumperchlorat. Das Äthylen verhält ſich hier alſo tatſächlich wie ein Metall, das elektropoſitiver iſt als Silber:

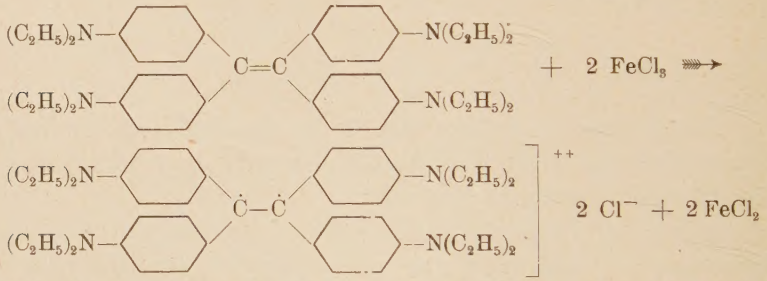


12) R. Wizinger und R. Knipp, Diſſertation Bonn 1931, Seite 24.



Beim Umſatz mit Silbernitrat wurde das Silber vom Äthylen ebenfalls unter Bildung des tief blau-violetten Farbſalzes verdrängt. Es gelang nicht, das Dicarbeniumnitrat kriſtallin zu erhalten; immerhin konnte ſein Vorhandenſein durch doppelten Umſatz zum Perchlorat nachgewieſen werden.

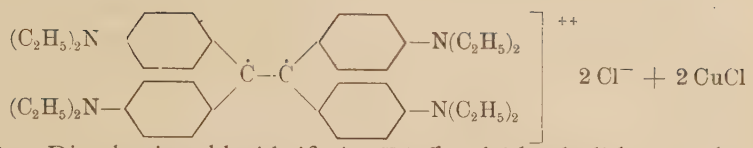
Das Oktaäthyltetraaminotetraphenyläthylen vermag auch Ferrionen zu Ferroionen zu reduzieren:



Das Dicarbeniumchlorid bildet mit überſchüſſigem Eiſenchlorid ſofort das Eiſenchloriddoppelſalz, welches aus der Löſung der Komponenten in goldroten Kriſtallen erhalten werden kann.

Analog wie mit Silberperchlorat reagiert das Äthylen in der Kälte in Eiseſſig mit Kupferchlorid, Kupfernitrat und Kupferſulfat. Das verhältnismäßig ſchwer lösliche Kupferacetat ſcheidet ſich aus, die überſtehende blaß-grüne Löſung enthält das entſprechende Ammoniumſalz des Äthylens. Dieſe Ammoniumſalze laſſen ſich mit Äther ausfällen.

Der Umſatz in der Hitze führt beim Kupferchlorid zum Dicarbeniumchlorid:



Das Dicarbeniumchlorid iſt in Waſſer leicht löslich mit der typiſchen blau-violetten Farbe. In feſtem Zuſtand bildet es ſehr ſchöne goldig grün-glänzende Kriſtalle vom Smp. 178/181°. Dieſes Farbſalz war auch ſchon von R. Knipp aus dem Äthylen und Chlor erhalten worden, allerdings nicht in reinem Zuſtand.

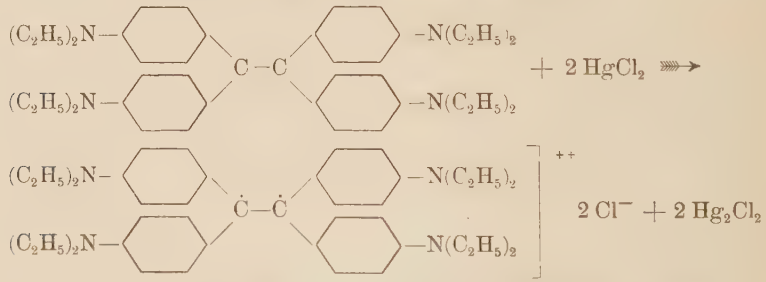
Mit Kupfernitrat bildete ſich das ebenfalls tief blau-violette Dicarbeniumnitrat. Es wurden auch ſchön grün-goldene Kriſtalle gefaßt, die ſich jedoch bei der Analyſe als das Diacetat und nicht als das Dinitrat erwieſen. (Der Umſatz war in Eiſeſſig vorgenommen worden.) Bei dem Verſuch ſcheiden ſich geringe Mengen von metalliſchem Kupfer ab. Es iſt nicht anzunehmen, daß das Oktaäthyltetraaminotetraphenyläthylen einen ſo ſtark poſitiven Charakter zeigt, daß es das Cupriſalz bis zum metalliſchen Kupfer reduziert. Vielmehr wird die Reduktion nur bis zur Cupro-Stufe geführt haben, die dann, wie es bei Cuproſalzen, beſonders in konzentrierteren Löſungen, leicht eintritt, in Cupriſalz und metalliſches Kupfer disproportionieren. Dafür, daß die Reduktion nur bis zum Cupronitrat geführt haben kann, ſpricht weiterhin die Tatſache, daß aus Farbſalzen durch Schütteln mit Ullmannkupfer in Chloroform die entſprechenden Äthylene zurückgewonnen werden können. [13]) Silber gibt dieſen Effekt nicht, was ja auch ganz erklärlich iſt, da es ſelbſt aus ſeinen Salzen durch Äthylen verdrängt wird.

Ganz entſprechenden Verhältniſſen begegnen wir beim Kupferſulfat. In der Wärme tritt die Farbſalzbildung ein. Das Dicarbeniumſulfat jedoch konnte nicht in kriſtalliſiertem Zuſtand gefaßt werden, doch wurde es durch doppelten Umſatz zum Perchlorat einwandfrei nachgewieſen. Auch bei dieſer Umſetzung wurde metalliſches Kupfer beobachtet. Es iſt ebenfalls auf eine Disproportionierung des durch die Reduktion erhaltenen Cuproſulfats in Cupri-

13) R. Wizinger, B. 60, II, 1387. J. Fontaine, Diſſertation Bonn 1928, Seite 22.

ſulfat und metalliſches Kupfer zurückzuführen. Eine Reduktion bis zum metalliſchen Kupfer iſt auch hier recht unwahrſcheinlich.

Eſſigſaure Löſungen von Mercurichlorid und Äthylen zeigen in der Kälte den auch ſchon bei den Silber- und Kupferſalzen beobachteten doppelten Umſatz. Man erhält Mercuriacetat und das ſalzſaure Salz des Äthylens, aus welchem durch Abſpalten der Salzſäure mit alkoholiſchem Alkali das Äthylen wieder erhalten werden kann. Das violette Farbſalz bildet ſich wieder erſt in der Hitze. Metalliſches Queckſilber ſcheidet ſich nicht aus, das Mercuriion wird zu Mercuroion reduziert. Andererſeits entſteht das Dicarbeniumchlorid, welches auch als ſolches gefaßt werden kann:

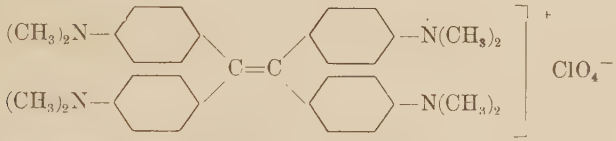


Die bei den Umſetzungen in der Kälte gewonnenen Ammoniumſalze ſind ſowohl im feſten Zuſtand wie in Löſung lichtempfindlich. Beim Beſtrahlen mit ultraviolettem Licht färben ſie ſich in kurzer Zeit intenſiv blau-violett. (Bildung der Dicarbeniumſalze.) Unbelichtet ſind ſie dagegen durchaus beſtändig.

Beim Oktamethyltetraaminotetraphenyläthylen wurden im Großen und Ganzen die gleichen Ergebniſſe erzielt wie beim Oktaäthyltetraaminotetraphenyläthylen. Die beiden Äthylene ſtehen ſich hinſichtlich der Poſitivierung ja auch recht nahe. Mit Silberperchlorat wird unter Abſcheidung von zwei Molen atomaren Silbers das Dicarbeniumperchlorat erhalten. Die Verbindung läßt ſich aus heißem Eiseſſig in kriſtalliner Form erhalten und bildet Kriſtalle mit ſtark grünem Oberflächenglanz. Zerſetzungspunkt etwa 325°. Seine Löſungsfarbe iſt tief blau-violett.

Beim Arbeiten in Aniſol gelingt es, daneben einen zweiten,

blauen Körper in geringer Menge zu iſolieren, der ein ganz anderes Spektrum zeigt als das Diperchlorat. Auch mit dem Spektrum des Tetramethyldiaminodiphenylcarbinols in Eiseſſig zeigt es keine Übereinſtimmung. Der Körper iſt weſentlich ſchwächer exploſiv als das oben beſprochene Perchlorat und dürfte wohl nur ein ClO_4-Ion enthalten. Eine genaue Unterſuchung dieſer Verbindung mußte aus Subſtanzmangel unterbleiben. V i e l l e i c h t liegt ein Ammeniumſalz vor:



Über dieſe eigenartige Gruppe von Farbſalzen wird weiter unten noch zu ſprechen ſein.

Der Umſatz des Äthylens mit Silbernitrat führt zu einem blauvioletten Farbſalz, dem Dicarbeniumnitrat, welches aus heißem Alkohol in ſchön kriſtalliner Form gewonnen werden kann. Das Silber wird hierbei ebenfalls als Metall abgeſchieden. Man kann alſo auch hier von einer Verdrängung des Silbers aus ſeinem Salz durch das ſtärker poſitive Äthylen ſprechen.

Wie das Oktaäthyltetraaminotetraphenyläthylen bildet auch das Oktamethyltetraaminotetraphenyläthylen mit Ferrichlorid ein Doppelſalz, welches das Ion $(FeCl_4)^-$ enthält. Der Nachweis des Eiſens in dieſer Verbindung gelingt bemerkenswerterweiſe nur, wenn man mit Schwefelſäure abraucht, dann in Salzſäure aufnimmt und wie üblich die Berliner-Blau-Probe macht.

Mercurichlorid und Cuprichlorid zeigen ebenfalls die nämlichen Erſcheinungen wie beim Umſatz mit Oktaäthyltetraaminotetraphenyläthylen. Es entſteht in beiden Fällen das tief violett-blaue Farbſalz, das aus Eiseſſig, bzw. Alkohol in ſehr ſchönen Kriſtallen erhalten wird.

Mit Kupfernitrat und Kupferſulfat führt der Umſatz des Äthylens ebenfalls zu den entſprechenden Farbſalzen, doch konnten beide nicht in kriſtalliner Form erhalten werden. Es ſteht jedoch

außer Zweifel, daß ſich das Dicarbeniumnitrat bzw. -ſulfat bilden, denn in beiden Fällen läßt ſich durch bloßen doppelten Umſatz mit Natriumperchlorat das Dicarbeniumperchlorat in der erwarteten Menge abſcheiden.

Die Ergebniſſe der Unterſuchung beim Tetraaminotetraphenyläthylen ſchließen ſich wiederum eng an die Ergebniſſe bei den beiden vorher beſprochenen Äthylenen an. Die vier im Äthylen enthaltenen Aminogruppen üben eine immerhin noch ſo ſtarke poſitivierende Wirkung aus, daß hinſichtlich des Verhaltens gegen Metallſalze kaum Unterſchiede feſtzuſtellen ſind.

Auf den erſten Blick erſcheint die Farbe der Tetraaminotetraphenyldicarbeniumſalze unverſtändlich. Sie iſt nämlich tiefgrün, während die Dicarbeniumſalze mit vier Dimethyl- bzw. Diäthylaminogruppen blau-violett ſind. Der Erſatz durch Aminogruppen bringt alſo hier einen ſtarken hypſochromen Effekt hervor. Dies widerſpricht völlig den bisherigen Erfahrungen. Farbſalze mit Dimethylaminogruppen ſind ſtets tieferfarbig als ſolche mit Aminogruppen. Es ſei nur hingewieſen auf das Beiſpiel: Parafuchſin (blaurot) und Kriſtallviolett. Die genaue ſpektroſkopiſche Unterſuchung der Farbſalze der Dicarbeniumreihe hat nun ergeben, daß nur für unſer Auge, nicht aber im phyſikaliſchen Sinne ein hypſochromer Effekt vorliegt. Das Farbſalz mit vier Aminogruppen abſorbiert im langwelligen Rot; das Abſorptionsmaximum liegt bei 730 μμ. Die Farbſalze mit vier Dimethylaminogruppen und mit vier Diäthylaminogruppen beſitzen je eine Abſorptionsbande, die im langwelligen Rot beginnt und offenſichtlich ins Ultrarot hineinreicht. Das Ende des Spektrums erſcheint wie abgeſchnitten. Die Farbſalze ſollten alſo dem menſchlichen Auge grün erſcheinen. Außerdem iſt aber bei dieſen Farbſalzen eine breite Bande im Grün vorhanden. Hierdurch verſchiebt ſich der Schwerpunkt der Abſorption in das Gebiet zwiſchen Rot und Grün, etwa ins grünlich Gelbe, ſodaß die Löſungen in der Komplementärfarbe hierzu, nämlich blau-violett erſcheinen. Das Hauptmaximum aber iſt in beiden Fällen ins Ultrarot gerückt und damit für unſer Auge unwirkſam geworden. Die im phyſikaliſchen Inſtitut der Univerſität Bonn durchgeführte Ausmeſ-

ſung des Ultrarotſpektrums zeitigte folgendes Ergebnis: Die Farbſalze mit vier Dimethylaminogruppen haben das Hauptmaximum bei 790 μμ, die Farbſalze mit vier Diäthylaminogruppen ſogar bei 860 μμ [14]). Auch hier bringen alſo dieſe Gruppen gegenüber der Aminogruppe einen ſtarken bathochromen Effekt hervor, nämlich einen ſolchen von 60 bzw. ſogar von 130 μμ. Der bathochrome Effekt iſt hierbei ſogar noch größer als beim Übergang von Parafuchſin zu Kriſtallviolett, wo er nur 47 und 53 μμ beträgt. Überhaupt kennt man keine einfach gebaute Farbſtoffklaſſe, die der artig langwellige Abſorptionen aufweiſt.

Der Umſatz des Äthylens mit Silberperchlorat wird in Aniſol vorgenommen und führt zu einem, aus Nitromethan-Benzolgemiſch ſchön kriſtallin zu erhaltenden grünen Farbſalz. Zerſetzungspunkt um 240°. Das Silber wird dabei metalliſch abgeſchieden. Der Körper erweiſt ſich identiſch mit dem von J. Fontaine und R. Knipp [15]) gefundenen Dicarbeniumperchlorat.

Mit Silbernitrat erhält man ein gleichfarbiges Farbſalz unter Abſcheidung des Silbers in atomarer Form. Aus Eiseſſig wird der Körper kriſtallin erhalten. Er verpufft um 320°. Die Analyſe beweiſt, daß das Dinitrat vorliegt.

Einen kleinen Unterſchied gegenüber dem Oktaäthyl- bzw. Oktamethyltetraaminotetraphenyläthylen beobachten wir beim Umſatz mit Ferrichlorid. Während wir in den beiden erſten Fällen das Eiſenchloriddoppelſalz iſolieren konnten, findet hier keine Komplexſalzbildung ſtatt; wir erhalten das Dicarbeniumchlorid. Die Verbindung wird aus Äthylen und Ferrichlorid in methanoliſcher Löſung gewonnen; ſie kann aus Methanol-Waſſer-Gemiſch umkriſtalliſiert werden und bildet dann ſchöne violett ſchimmernde Nadeln. Sie iſt in Waſſer, Alkohol, Eiseſſig und Nitromethan mit tief grüner Farbe löslich, unlöslich in Äther und ähnlichen Löſungsmitteln.

Mercurichlorid und Cuprichlorid geben beim Umſatz mit dem Äthylen in Aniſol, bzw. Alkohol das gleiche Dicarbeniumchlorid.

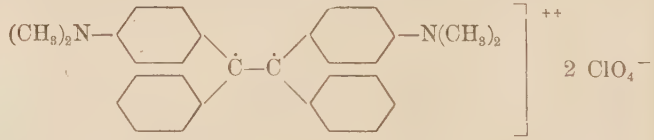
Aus den auch mit Kupfernitrat und Kupferſulfat erhaltenen

14) H. Konen und Buß, Diſſertation Bonn 1932 (Phyſikaliſch. Inſt.).
15) Diſſertation Bonn, 29 (1928). Diſſertation Bonn, 44 (1931).

tief grünen Farbſalzlöſungen laſſen ſich wieder keine kriſtallinen Produkte iſolieren. Der Umweg über die Perchlorate ermöglicht jedoch ihre Identifizierung. In beiden Fällen werden gleiche Perchlorate erhalten, die auch dem aus Silberperchlorat direkt erhaltenen Perchlorat identiſch ſind. Das beweiſt, daß in den urſprünglichen Farbſalzlöſungen das Dinitrat, bzw. das Dicarbeniumſulfat vorgelegen haben müſſen.

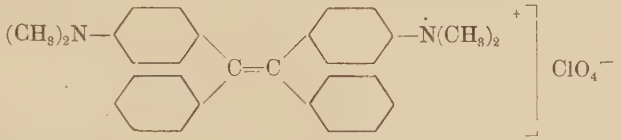
Die ganzen Verſuche zeigen, daß das Tetraaminotetraphenyläthylen ganz auf der durch das Oktaäthyl- bzw. Oktamethyltetraaminotetraphenyläthylen gegebenen Linie liegt. Ein ſehr erheblicher Unterſchied iſt bei dieſen drei Äthylenen nicht feſtzuſtellen.

Ganz anders iſt die Sachlage ſchon beim Tetramethyldiaminotetraphenyläthylen. Mit Silberperchlorat wird ein in Löſung tief rotes Perchlorat unter Abſcheidung von zwei Atomen metalliſchem Silber erhalten. Es kann aus Eiseſſig umkriſtalliſiert werden und bildet rote Nadeln mit metalliſch-grünem Oberflächenglanz. Die Subſtanz iſt äußerſt exploſiv; ſie erweiſt ſich durch die Analyſe als das Dicarbeniumperchlorat. Die Konſtitutionsformel iſt alſo:

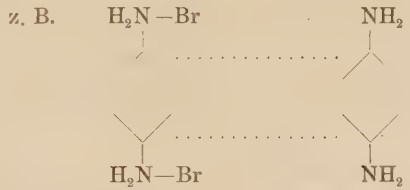


Bei der Darſtellung dieſer Verbindung traten vielfach, beſonders wenn Äthylen im Überſchuß vorhanden war, grüne Ablauffarben auf, welche Erſcheinung man bisher fälſchlicherweiſe als Dichroismus bezeichnete. [16]) Dieſe grüne Ablauffarbe iſt aber, wie ich feſtſtellte, auf die Anweſenheit eines zweiten Farbſalzes zurückzuführen und es iſt mir gelungen, dieſen grünen Farbſtoff zu iſolieren. Aus den beim Umſatz des Äthylens mit Silberperchlorat erhaltenen Rohprodukten läßt ſich der grüne Körper mit Chlorbenzol extrahieren, und dann mit Äther ausfällen (ſiehe Verſuchsteil). Die Verbindung erweiſt ſich als ſchwach exploſiv und iſt nicht ſilberhaltig. Sie löſt ſich in Eiseſſig, Alkohol und Pyridin gut mit grüner Farbe. Äther, Benzol und Ligroin löſen nicht. Eine Analyſe konnte aus

Subſtanzmangel nicht gemacht werden. Bei einem analogen, durch Umſatz mit Cuprichlorid iſolierten Körper, zeigt die Analyſe einen Gehalt von einem Chloratom auf ein Äthylen, was den Schluß zuläßt, daß auch obiges Produkt ein ClO_4^- auf ein Äthylen enthält. Darauf weiſt ja auch ſchon die geringere Exploſivität hin. Eine unbedingt ſichere Konſtitutionsformel für dieſe Verbindung läßt ſich einſtweilen noch nicht aufſtellen. Am nächſten liegt die Auffaſſung als Ammeniumſalz. [17])

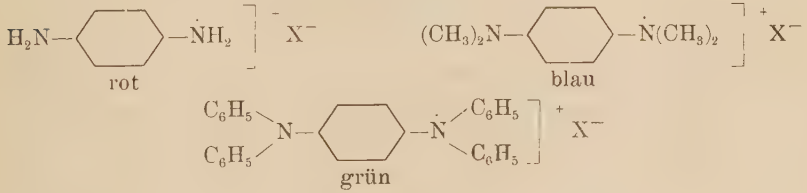


Von ſolchen Ammeniumſalzen kennt man ſeit langem eine ganze Reihe; es ſind die ſogenannten „Wurſter'ſchen" Farbſtoffe. [18]) Man hatte ſie früher als merichinoide Chinonimoniumſalze aufgefaßt.

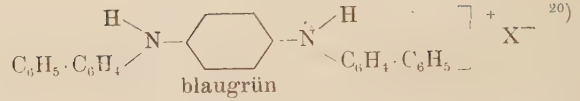


Nach W. Dilthey, der ihre Konſtitution zuerſt richtig erkannt hatte, formuliert man heute z. B. [19]):

Monoammeniumsalze

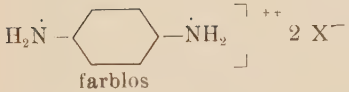


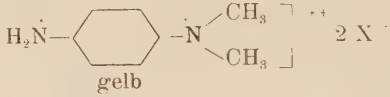
16) J. Fontaine, Diſſertation Bonn 1928.
17) R. Wizinger, Organiſche Farbſtoffe, 21 ff. (1933).
18) R. Wizinger und A. Grüne, Diſſertation Bonn 1929, Seite 12/14.
R. Wizinger, Habilitationsſchrift Bonn 1927.
19) W. Dilthey, J. pr. (2) 109, 301 (1925).
R. Wizinger, Z. f. ang. Chem. 1929, 669.

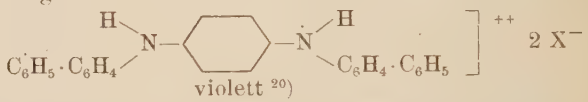


[20])

Diammeniumsalze







[20])

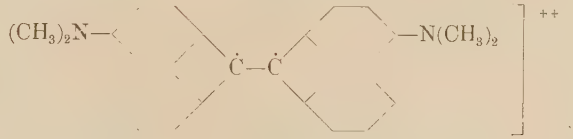
Weiter kennt man ſolche Farbſalze beim Benzidin, Dehydrophenazin und deren Derivaten, Tri- und Tetrarylhydrazin [21]), Dipyridil und Triphenylamin [22]). Es erſcheint durchaus denkbar, daß auch das eben beſchriebene grüne Perchlorat ein Vertreter einer neuen Gruppe von Ammeniumſalzen iſt. Eine genauere Unterſuchung darüber war wegen der geringen Subſtanzmenge nicht möglich; ſie muß einer ſpäteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Beim Umſatz des Äthylens mit Silbernitrat ſcheint ſich erſt ein Anlagerungsprodukt von einem Mol Äthylen mit zwei Molen Silbernitrat zu bilden, das ſich jedoch ſofort unter Ausſcheidung von metalliſchem Silber und Bildung des Dicarbeniumnitrats zu zerſetzen beginnt. Aus der blut-roten, ſtets neu filtrierten methanoliſchen Löſung ſchied ſich nämlich noch nach mehreren Wochen immer weiteres metalliſches Silber ab. Die Stickſtoffanalyſen der iſolierten Subſtanz ergeben denn auch einen Wert, der zwiſchen dem des Anlagerungsproduktes und dem Wert des Dicarbeniumnitrats liegt. Ein reines Dicarbeniumnitrat konnte auch nach wochenlangem Stehenlaſſen nicht erhalten werden.

20) Piccard, H. A. 7, 77.
21) H. Wieland: Die Hydrazine, Stuttgart 1913, 62 ff.
22) E. Weitz, B. 59, 432 (1926).
Br. Emmert, B. 57, 1392 (1924).

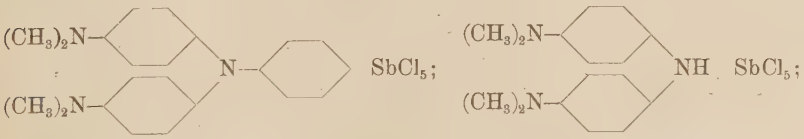
Auch bei diesen Umsetzungen konnte ein grüner Körper in Lösung beobachtet werden.

Mit Ferrichlorid führte der Umsatz des Äthylens in Alkohol zu einem roten, aus Methanol kristallin zu erhaltenden Körper. Er ist eisenhaltig. Die Analyse führte zu dem merkwürdigen Resultat, daß ein Komplex von einem Mol Äthylen und zwei Molen Ferrichlorid $C_{30}H_{30}N_2$, $2FeCl_3$, vorliegt. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol und Eisessig mit tief roter Farbe löslich, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Die rote Farbe und die Löslichkeitsverhältnisse deuten darauf hin, daß ein Farbsalz mit dem Kation:

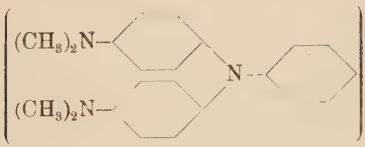


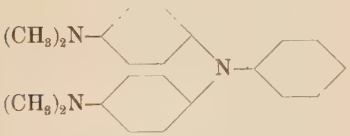
vorliegt. Dann müssen aber die Ferrichlorid-Moleküle die negative Ladung aufgenommen haben, und Anionen der ungewöhnlichen Zusammensetzung $FeCl_3^-$ bilden.

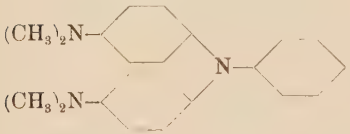
Die Konstitution dieses tiefroten Komplexes ist wohl analog derjenigen der interessanten Komplexe des Tetramethyldiamido- und Triphenylamins, die W. Madelung im Jahre 1927 beschrieb.[23]) Dieser Forscher beobachtete, daß die genannten Amine mit Halogeniden der höheren Wertigkeitsstufen einer ganzen Reihe von Metallen wie mit freiem Halogen tiefblaue Additionsprodukte liefern. Es muß also wie dort das gleiche tiefblaue Kation — in diesem Falle ein Ammeniumion — vorhanden sein, und das Metallhalogenid Anion geworden sein. Einige dieser Substanzen seien hier angeführt:

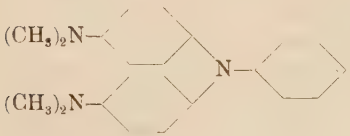


23) W. Madelung, Über die blauen Anlagerungsverbindungen substituierter Triphenylamine. A. 454, 7/37 (1927).







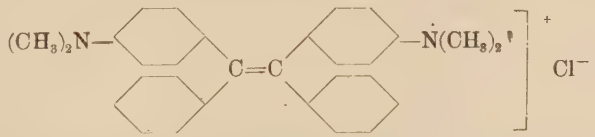


Man kann die Annahme machen, daß in den Komplexen mit Eiſenchlorid, Kupferchlorid und Zinntetrachlorid die Anionen $[FeCl_3]^{--}$ d. h. $FeCl_2 . Cl^-$, $[CuCl_2]^-$ d. h. $CuCl . Cl^-$ und $[SnCl_4]^-$ d. h. $SnCl_2 . 2Cl^-$ vorliegen; in anderen Fällen aber, z. B. bei $[SbCl_5]^-$ und $[TlCl_3]^-$ verſagt eine analoge Deutungsmöglichkeit. Vielleicht iſt das Metallhalogenid nebenvalenzmäßig noch an ein Benzolkohlenſtoffatom gebunden. Darauf ſcheint vor allem die Verbindung mit Ferricyanwaſſerſtoff (nur fünf Cyangruppen!) hinzudeuten. Eine Bindung an das Stickſtoffatom einer Dimethylaminogruppe kommt nicht in Frage, da ſonſt deren auxochrome Wirkung ausgeſchaltet wäre.

Auf jeden Fall ergibt ſich aus der Arbeit Madelungs und unſeren Beobachtungen, daß derartige unnormale Farbſalze tatſäch-

lich exiſtieren. Weiter unten begegnen wir einem weiteren Vertreter dieſer Körperklaſſe. Eine zuſammenfaſſende Unterſuchung über dieſen Gegenſtand dürfte ſehr reizvoll ſein.

Mit Cuprichlorid wird in einer alkoholiſchen Löſung des Äthylens ein aus Eiseſſig kriſtallin zu erhaltender Körper gewonnen. Er iſt in Waſſer, Alkohol und Eiseſſig gut mit blut-roter Farbe löslich. Die Analyſe zeigt, daß das Dicarbeniumchlorid vorliegt. In reinem Zuſtand iſt die Verbindung nur bei Anwendung eines großen Überſchuſſes von Cuprichlorid zu erhalten. Wird zu wenig Cuprichlorid angewandt, ſo bildet ſich nebenher immer ein grüner Körper. Auch dieſen zu iſolieren iſt mir gelungen. Das rote Farbſalz iſt in Acetonitril unlöslich, das grüne löſt ſich etwas darin. Nimmt man nun Acetonitril als Löſungsmittel für den Umſatz des Äthylens mit Cuprichlorid, ſo ſcheidet ſich der rote Körper (vermiſcht mit etwas grünem) als ſchmieriger Bodenſatz ab, während der grüne Körper in Löſung bleibt und mit Äther ausgefällt werden kann (Näheres ſiehe Verſuchsteil). Seine Analyſe ergibt, wie oben ſchon geſagt: Ein Chlor auf ein Äthylen. Bei dem jetzigen Stand der Erkenntnis muß die Verbindung als Ammeniumsalz aufgefaßt werden im Sinne der Formel:

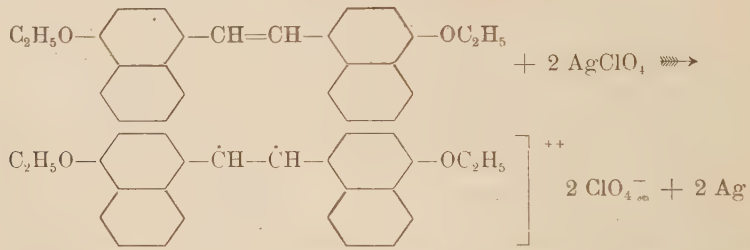


Auf Kupfernitrat, Kupferſulfat und Mercurichlorid wirkt das Äthylen nicht mehr ein. Hier zeigt ſich alſo ſchon ein deutlicher Rückgang des elektropoſitiven Charakters gegenüber den Äthylenen mit vier Amino- bzw. Dialkylaminogruppen.

Noch weſentlich ſchwächer poſitiviert iſt das Tetramethoxytetraphenyläthylen. Die vier Methoxylgruppen befähigen das Äthylen zwar noch zur ionoiden Addition ſtark negativer Reſte wie Cl^-, ClO_4^- und SO_4^-, doch ſind die Dicarbeniumſalze in feſtem Zuſtand nicht mehr beſtändig. Die Farbſalze mit ſchwächer elektronegativen Ionen wie: J^- oder gar CH_3COO^- beſtehen beſtenfalls

einige Sekunden.[24]) J. Fontaine hat aus einer eſſigſauren Löſung des Äthylens mit Jod und Silberperchlorat das blaue Dicarbeniumperchlorat bilden und mit Äther fällen können.[25]) Dieſes zerfällt an der Laborluft jedoch ſehr bald. Daher beſtand von vorneherein wenig Ausſicht, beim Umſatz des Tetramethoxytetraphenyläthylens mit Silberſalzen uſw. ein Dicarbeniumſalz in feſter Form iſolieren zu können.

Im Jahre 1929 hatte O. Lücker[26]) feſtgeſtellt, daß Diäthoxydinaphtostilben in Chloroform aus Silberperchlorat metalliſches Silber abſcheidet, wobei gleichzeitig ein blaues Dicarbeniumperchlorat entſteht:



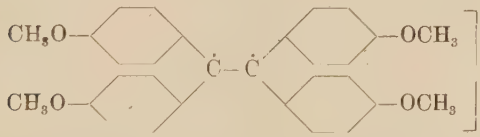
Auffällig war, daß ein aus einer klaren filtrierten Löſung niedergeſchlagenes Farbſalz ſtets noch beachtliche Mengen Silber enthielt, doch wurde dieſer Befund ſo gedeutet, daß eben ein Teil des metalliſchen Silbers kolloid gelöſt bleibe.

Als ich nun Tetramethoxytetraphenyläthylen und Silberperchlorat unter ſtarker Kühlung in Chloroform zuſammenbrachte, entſtand ebenfalls tiefblaues Dicarbeniumperchlorat, aber nur in ganz geringem Umfang. In der Hauptſache bildete ſich ein hellgrauer in Plättchen kriſtalliſierender Körper, der ſich als ein Anlagerungsprodukt von zwei Molen Silberperchlorat an ein Mol Tetramethoxytetraphenyläthylen erwies. Da er ſtets durch die Zerſetzungsprodukte des nebenher gebildeten Dicarbeniumperchlorats verunreinigt iſt, ſind die Analyſenwerte nicht völlig exakt, doch kann an der Zuſammen

24) R. Wizinger, Habilitationsſchrift Bonn 1927, 103.
25) R. Wizinger u. J. Fontaine, Diſſertation Bonn 1928, 31/32.
26) R. Wizinger und O. Lücker, Diſſertation Bonn 1929, 52.

ſetzung ein Zweifel nicht beſtehen. In welcher Weiſe das Silberperchlorat angelagert iſt, etwa oxoniumſalzartig an die Methoxylgruppen oder an die Äthylenkohlenſtoffatome oder ſonſtwie, das kann einſtweilen noch nicht entſchieden werden. Dieſer Komplex geht nun außerordentlich leicht in das tiefblaue Dicarbeniumperchlorat und metalliſches Silber über. Eiſeſſig löſt in der Kälte blaßgelb, in der Wärme aber wird die Löſung tiefblau und Silber fällt aus. Das Gleiche geſchieht in heißem Chloroform und Alkohol. Die feſte Subſtanz wird beim Erhitzen ebenfalls dunkelblau; bei hoher Temperatur findet völlige Zerſetzung ſtatt. Es ſind ſomit folgende Teilreaktionen ermittelt:

$$C_{30}H_{28}O_4\ ^{27}) + 2\,AgClO_4 \longrightarrow C_{30}H_{28}O_4, 2\,AgClO_4 \longrightarrow$$



$$2\,ClO_4^- + 2\,Ag$$

Offenſichtlich iſt die Tatſache, daß O. L ü c k e r s Dicarbeniumperchlorat aus Diäthoxydinaphtostilben ſtets ſtark ſilberhaltig war, darauf zurückzuführen, daß es größere Mengen eines entſprechenden Komplexes aus Diäthoxydinaphtostilben und Silberperchlorat enthielt. Auf jeden Fall ſtellen dieſe Äthylen-Silberperchlorat-Komplexe eine neue intereſſante Körperklaſſe dar.

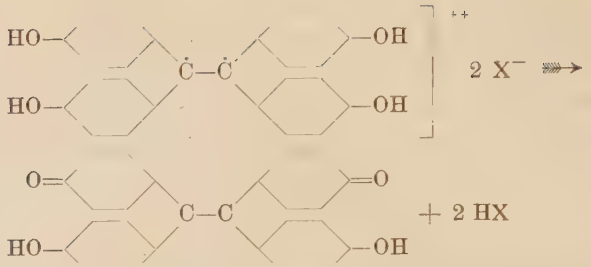
Mit Ferrichlorid in Chloroformlöſung gab das Äthylen eine intenſiv blaue Löſung. Es entſteht alſo ein Dicarbeniumſalz, doch gelang die Iſolierung nicht wegen der hohen Zerſetzlichkeit.

Mit Silbernitrat, Mercurichlorid, Cuprichlorid, Cuprinitrat und Cupriſulfat wurde keine Farbreaktion beobachtet.

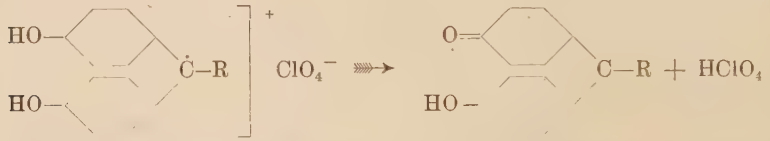
Die dem Tetraoxytetraphenyläthylen entſprechenden Dicarbeniumſalze ſind ſchwarzblau.[28]) Sie ſind jedoch nur bei ſehr großem Säureüberſchuß beſtändig, ſonſt tritt ſofort Zerfall in das gelbrote Anhydro-Tetraoxytetraphenyläthylenglykol ein:

---

27) $C_{30}H_{28}O_4$ = Tetramethoxytetraphenyläthylen.
28) R. Wizinger und J. Fontaine, Diſſertation Bonn 1928.



Vom Benzaurin und Aurin her iſt ein analoger Vorgang ſchon lange bekannt:



Daher ließ ſich vorausſehen, daß aus Tetraoxytetraphenyläthylen und den üblichen Metallſalzen nicht die Dicarbeniumſalze ſelbſt, ſondern deren Säureabſpaltungsprodukt, das Anhydrotetraoxytetraphenyläthylenglykol zu faſſen ſein würde.

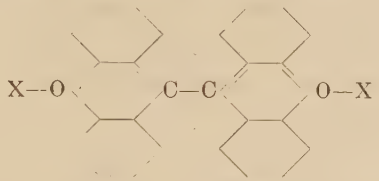
Die Hydroxylgruppe wirkt ſtärker poſitivierend als die Methoxylgruppe. Ganz entſprechend reagiert das Tetraoxytetraphenyläthylen noch in einigen Fällen, wo das Tetramethoxytetraphenyläthylen unwirkſam iſt. Beim Umſatz mit Silberperchlorat und auch mit Silbernitrat wurde Silberabſcheidung und Bildung des gelb-roten Anhydroglykols feſtgeſtellt. An der primären Bildung von Dicarbeniumſalzen kann alſo nicht gezweifelt werden. Mit Cuprichlorid, Cuprinitrat und Cupriſulfat wurde das Tetraoxytetraphenyläthylen ebenfalls in das Anhydroglykol übergeführt. Mercurichlorid dagegen reagiert nicht mehr mit dem Äthylen.

Recht intereſſante Ergebniſſe brachte die Unterſuchung beim Dixanthylen.

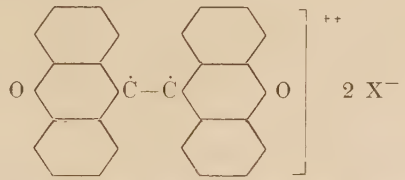
A. Werner hatte ſchon im Jahre 1901 [29]) aus Dixanthylen mit Natriumnitrit und Eiſeſſig Dixanthyliumdinitrat erhalten, aller-

29) B. 34, 3307 (1901).

dings in unreinem Zuſtand. Der damaligen Anſchauung entſprechend formulierte er die Verbindung als Oxoniumſalz:



Hantzſch und Denſtorff[30]) erhielten aus Dixanthylen und Jod bzw. Brom ein ſchwarzes und ein rotes Perbromid. Sie nahmen jedoch an, daß hier Molekülverbindungen vorlägen, in denen die Halogenmoleküle nebenvalenzartig an die Sauerſtoffatome gebunden ſeien. Eine neuere Unterſuchung von R. Wizinger und W. Brunnert[31]) zeigte, daß in Übereinſtimmung mit den neueren Anſchauungen über Konſtitution und Farbe dieſe Verbindungen als Dicarbeniumſalze aufzufaſſen ſind:



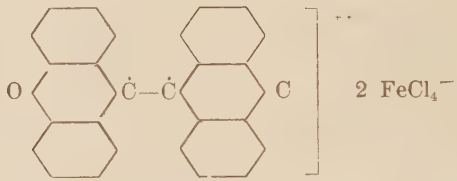
Die Farbe iſt alſo nicht auf die Oxoniumſalzſtruktur oder auf Nebenvalenzbindungen, ſondern auf das Vorhandenſein koordinativ ungeſättigter ionoider Kohlenſtoffatome zurückzuführen. W. Brunnert ſtellte mehrere Farbſalze dieſer Reihe in reinem Zuſtand her, z. B. das Dinitrat, Diperchlorat, das Borfluorid- und Eiſenchloriddoppelſalz.

Wie ich feſtſtellte, ſetzt ſich das Dixanthylen in Eiseſſig mit Silbernitrat zum Dixanthyliumdinitrat um, und zwei Atome Silber werden frei. Zu dieſem Zweck wird eine Aufſchlämmung von Dixanthylen in Eiseſſig mit Silbernitrat geſchüttelt und das Rohprodukt anſchließend mit verdünnter Salpeterſäure gewaſchen. Der Umſatz muß in der Kälte vor ſich gehen, da ſchon bei 60° Zer-

30) Ann. 349, 1 ff. (1906).
31) R. Wizinger und W. Brunnert, Diſſertation Bonn 1930.

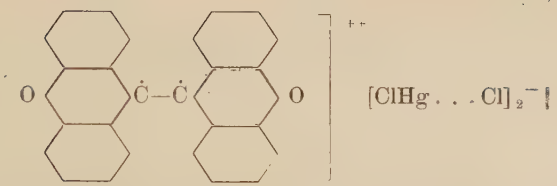
ſetzung unter Entwicklung nitroſer Gaſe erfolgt. Aus dem Reaktionsgemiſch iſt dann nur Xanthon zu iſolieren. Die Verbindung iſt identiſch mit dem von W. Brunnert beſchriebenen Dinitrat.

Mit Ferrichlorid gibt Dixanthylen ein leuchtend rote Kriſtalle bildendes Farbſalz. Dieſes erweiſt ſich als identiſch mit dem von W. Brunnert durch doppelten Umſatz aus dem Dinitrat gewonnenen Eiſenchloriddoppelſalz:



Zunächſt wird alſo vom Dixanthylen das Ferriion zum Ferroion entladen; es bildet ſich das Dixanthyliumdichlorid. Dieſes geht mit überſchüſſigem Ferrichlorid in das Doppelſalz über.

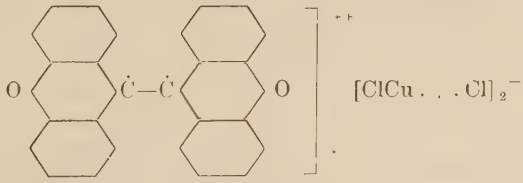
Bei dieſen beiden Umſetzungen erweiſt ſich das Dixanthylen als ein mäßig ſtark poſitiviertes Äthylen. Der Bildungsmechanismus der beiden Farbſalze entſpricht völlig dem ſchon an den anderen Äthylenen beobachteten. Außer dieſen beiden Farbſalzen konnte ich jedoch Verbindungen iſolieren, deren hypotheſenfreie Deutung zur Zeit noch nicht möglich iſt. Es handelt ſich dabei ſtets um farbige Additionsverbindungen von Metallſalzen an Dixanthylen, und zwar ſtets im Verhältnis: 1 Mol Äthylen : 2 Mole Metallſalz. Schon W. Brunnert hatte ein derartiges merkwürdiges Produkt erhalten. Beim Umſatz von Dixanthyliumdinitrat mit Mercurichlorid in Eisеſſig-Chlorwaſſerſtofffäure faßte er ein tiefrotes Farbſalz der Zuſammenſetzung 1 Dixanthylen: 2 Mercurichlorid. Da die Farbe die gleiche war wie bei einem Dixanthyliumſalz, mußte angenommen werden, daß auch hier das Dixanthyliumkation vorlag und es wurde mit Vorbehalt folgende Konſtitution angenommen:



Durch die Annahme, daß das Mercurichlorid zum Mercurochlorid reduziert worden ſei und mit dem Chlorion ein komplexes Anion bilde, kann man dieſe Verbindung rein formal deuten. Doch muß nachdrücklichſt hervorgehoben werden, daß aus Verlegenheit zu einer Hypotheſe ad hoc Zuflucht genommen worden iſt.

Die Verbindung entſteht, wie ich feſtſtellte, auch beim Zuſammenſchmelzen von Dixanthylen mit Mercurichlorid. Doch tritt unter dieſen Bedingungen auch teilweiſe Zerſetzung ein, ſodaß kein reines Produkt erhalten werden konnte. In Löſung reagiert das Dixanthylen nicht mit Mercurichlorid; die Poſitivierung iſt alſo noch nicht hinreichend.

Wird zu einer Löſung von Dixanthylen in Aniſol eine Löſung von Cuprichlorid in Aceton gegeben, ſo fällt ſofort ein gelborange farbener Niederſchlag der Zuſammenſetzung 1 Dixanthylen : 2 Cuprichlorid. Auch hier kann — mit dem gleichen Vorbehalt — eine analoge Konſtitutionsformel aufgeſtellt werden wie für das Brunner'ſche Produkt:



Die Verbindung iſt in allen üblichen Löſungsmitteln unlöslich. Mit Kupfernitrat und Kupferſulfat reagiert Dixanthylen nicht mehr.

Konnte man unter Zuhilfenahme einer Zuſatzhypotheſe die Konſtitution der beiden ſoeben beſprochenen Farbſalze noch eben deuten, ſo verſagen einſtweilen alle Deutungsverſuche bei den beiden Komplexen, die ich aus Dixanthylen mit Silbernitrat und Silberperchlorat erhielt.

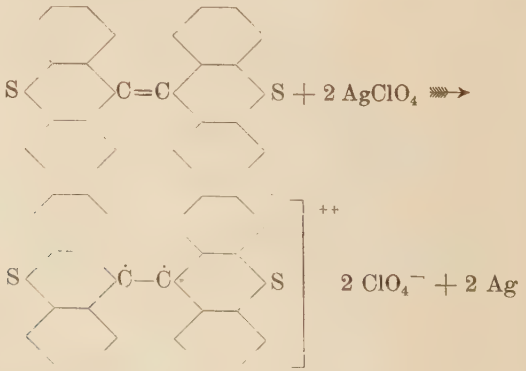
Während der Umſatz mit Silbernitrat in Eiseſſig zu Dixanthyliumdinitrat führt, entſteht in Eſſigſäureanhydrid eine Additionsverbindung von 1 Dixanthylen mit 2 Silbernitrat. Dieſe Verbindung — leuchtend rote Kriſtalle — iſt auf den erſten Blick vom Dinitrat nicht zu unterſcheiden.

Silberperchlorat lagert ſich in Eiseſſig an Dixanthylen an. Das Addukt hat die Zuſammenſetzung 1 Dixanthylen : 2 Silberperchlorat. Es iſt unlöslich und zeigt die typiſche Farbe der Dixanthyliumſalze.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß die ſoeben beſprochenen Additionsverbindungen von Dixanthylen mit Schwermetallſalzen die gleiche Problemſtellung bringen wie die intereſſanten Verbindungen von Tetramethyldiamino-di- bzw. -triphenylamin, die M a d e l u n g entdeckte. (Vgl. auch oben beim Tetramethyldiaminotetraphenyläthylen.)

Wie zu erwarten, begegnet man beim Thiodixanthylen ganz ähnlichen Verhältniſſen wie beim Dixanthylen. Das Thiodixanthylen iſt etwas ſchwächer poſitiviert und daher etwas weniger reaktionsfähig; die Farbſalze ſind unbeſtändiger.

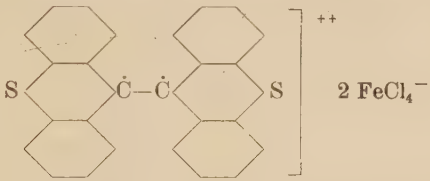
Eine Löſung des Thiodixanthylens in Aniſol wird bei Zuſatz von Silberperchloratlöſung ſofort braun. Unter Silberabſcheidung ſchlägt die Farbe aber bald nach tiefrot um: Di-thioxanthyliumperchlorat hat ſich gebildet. Durch Zugabe von Äther kann das Farbſalz ſchön kriſtallin erhalten werden:



Mit Silbernitrat konnte der Umſatz nicht beobachtet werden, desgleichen nicht mit Kupfernitrat und Kupferſulfat.

Mit Cuprichlorid wurde dagegen wieder wie beim Dixanthylen eine Additionsverbindung erhalten. Aus einer Löſung des Äthylens in Chlorbenzol fällt auf Zugabe einer Löſung von Cuprichlorid in Aceton ſofort ein violett-brauner Niederſchlag aus. Er hat die Zuſammenſetzung 1 Thiodixanthylen : 2 Cuprichlorid. Die Verbindung iſt unbeſtändiger als diejenige aus Dixanthylen. An der Luft iſt ſie nur wenige Tage haltbar; von vielen Löſungsmitteln wird ſie ſofort zerſetzt.

Mit Ferrichlorid bildet ſich das Eiſenchloriddoppelſalz:



Es verhält ſich ähnlich wie das entſprechende Dixanthyliumſalz.

Mercurichlorid konnte wieder nur durch Zuſammenſchmelzen mit Thiodixanthylen in Reaktion gebracht werden. Eine Iſolierung war auch hier aus dem gleichen Grund wie beim Dixanthylen nicht möglich.

Das Tetraphenyläthylen, welches wie eingangs betont, ſogar Brom nicht mehr und Chlor nur locker zu addieren vermag, iſt dementſprechend viel zu wenig elektropoſitiv, um Metalle aus ihren Salzen zu verdrängen. Eine Reaktion wurde daher bei keinem der angewandten Metallſalze beobachtet.

Das Ergebnis der vorliegenden Unterſuchung läßt ſich dahin zuſammenfaſſen:

1.) Beiderſeitig poſitivierte Äthylene verhalten ſich elektrochemiſch wie ſchwach poſitive zweiwertige Metalle. Sie vermögen wie dieſe weniger elektropoſitive Metalle aus ihren Salzen abzuſcheiden bzw. Kationen höherer Wertigkeitsſtufen zu ſolchen niederer Wertigkeitsſtufen zu entladen. Bei dieſen Austauſchreaktionen gehen die Äthylene in Dicarbeniumionen über.

2.) Es läßt ſich — in groben Zügen — folgende Spannungsreihe der Tetraphenyläthylenderivate aufſtellen: (nach ſteigender Poſitivierung geordnet):

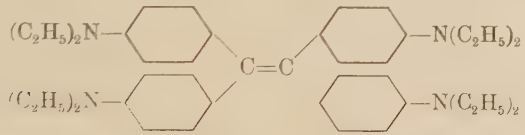
Tetraphenyläthylen,
Tetramethoxytetraphenyläthylen,
Tetraoxytetraphenyläthylen,
Thiodixanthylen,
Dixanthylen,
Tetramethyldiaminotetraphenyläthylen,
Tetraaminotetraphenyläthylen,
Oktamethyltetraaminotetraphenyläthylen,
Oktaäthyltetraaminotetraphenyläthylen.

3.) Es wurden eine Reihe von Additionsverbindungen poſitivierter Äthylene mit Schwermetallſalzen gefaßt, welche den Charakter von Farbſalzen beſitzen. Sie haben die Zuſammenſetzung 1 Mol Äthylen : 2 Mol Metallſalz. Ihre valenzmäßige Deutung iſt zur Zeit noch nicht möglich.

4.) Beim Tetramethyldiaminotetraphenyläthylen wurden Farbſalze der Zuſammenſetzung: [Äthylen]$^{\cdot\cdot}$X gefaßt. Vermutlich liegen Ammeniumſalze vor.

Experimenteller Teil.

Oktaäthyltetraaminotetraphenylätylen.



Das Äthylen wurde nach den Angaben von R. Knipp[1]) aus Tetraäthyldiaminobenzophenon und Stanniol in rauchender Salzsäure hergestellt.

1.) Umsetzungen mit Silberperchlorat.

a.) Ammoniumsalz.

Die kalten Lösungen von 1 g Äthylen und 0,5 g Silberperchlorat in Eisessig werden zusammengegeben. Schon beim Eintropfen der Perchloratlösung entsteht eine weiße Trübung, die sich jedoch im überschüssigen Lösungsmittel wieder löst. Nach zwölfstündigem Stehenlassen haben sich aus der grünlichen Flüssigkeit farblose Kristalle abgeschieden, die abfiltriert und mit Eisessig und Äther gewaschen werden. Die Kristalle sind silberhaltig. Die Analysen ergeben einen Silbergehalt von 64,7%. Daneben kann Essigsäure durch Geruch beim Erhitzen, sowie durch die Kakodylprobe nachgewiesen werden. Es liegt also Silberacetat vor.

Silberbestimmungen:

0,0304 g Substanz verbrauchen 1,82 ccm n/10 NaCl-Lösung
0,0359 g Substanz verbrauchen 2,15 ccm n/10 NaCl-Lösung
0,0206 g Substanz verbrauchen 1,23 ccm n/10 NaCl-Lösung

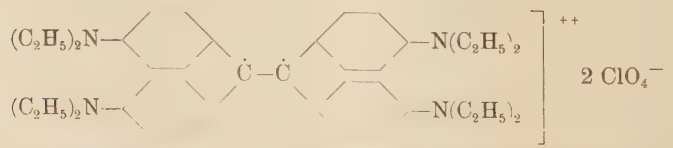
1) R. Wizinger und R. Knipp, Dissertation Bonn 1931, 19.

$AgOCOCH_3$	berechnet:	64,7% Ag
	gefunden:	64,6% Ag
		64,7% Ag
		64,5% Ag.

Aus der rückſtändigen grünen Löſung, die beim Erhitzen blau-violett wird, fällt beim Verſetzen mit Äther ein gelb-grüner, zunächſt ſchmieriger Niederſchlag. Nur bei ſofortigem gründlichen Auswaſchen mit Äther wird es als gelb-grünes Pulver erhalten. Dieſes wird beim Erhitzen zunächſt tief blau und verpufft nach dem Schmelzen. Die Subſtanz iſt ſilberfrei. Unter Einwirkung des Lichtes färbt ſich der Körper blau bis blau-ſchwarz und löſt ſich dann auch in kaltem Eiseſſig ſofort mit blau-violetter Farbe, während er urſprünglich als hellgrüner Körper ſich in kaltem Eiseſſig auch hellgrün löſt und erſt in der Hitze in den blau-violetten Körper übergeht. In Alkohol löſt ſich die Verbindung hellgrün, wird jedoch, auch in der Kälte, nach kurzer Zeit blau bis blau-violett. Waſſer löſt in der Kälte nicht, in der Hitze nur wenig mit blauer Farbe.

Die Subſtanz wird in Alkohol gelöſt und mit alkoholiſchem Kali bis zur alkaliſchen Reaktion verſetzt. Beim Verdünnen mit Waſſer fällt reines Äthylen aus, das nach einmaligem Umkriſtalliſieren aus Alkohol-Benzol bei 203 bis 205° ſchmilzt. Aus der eingeengten rückſtändigen Löſung kriſtalliſieren mit der Zeit Kriſtalle, die ſich als Kaliumperchlorat erweiſen (Flammenfärbung; Sauerſtoffabgabe beim Schmelzen).

b.) Carbeniumſalz.



1 g feinpulveriſiertes Äthylen wird in einer zur Löſung nicht völlig hinreichenden Menge Alkohol (ca. 30 ccm) erhitzt und mit 0,7 g Silberperchlorat in ca. 3 ccm Waſſer verſetzt. Sofort tritt eine tief blau-violette Farbe auf. Man erhitzt ſolange, bis alles Äthylen in Löſung gegangen iſt. Hierbei ſcheidet ſich das Silber z. T. als

Spiegel, z. T. als ſchlammiger Bodenſatz quantitativ ab. Die Löſung wird abfiltriert und zur Verdunſtung des Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur hingeſtellt. Es ſcheiden ſich grün-goldene Kriſtalle ab, die zur Reinigung mit wenig Alkohol und darauf mit viel Äther gewaſchen werden.

Zerſetzungspunkt: um 220°.

Die Subſtanz iſt leicht löslich in Alkohol, Eiseſſig und Aceton, ſpurenweiſe in Waſſer und Benzol, unlöslich in Äther, Petroläther und Ligroin. Die Löſungen zeigen eine tief blau-violette Farbe. Im übrigen hat der Körper die nämlichen Eigenſchaften wie das bei R. Knipp[2]) beſchriebene Perchlorat.

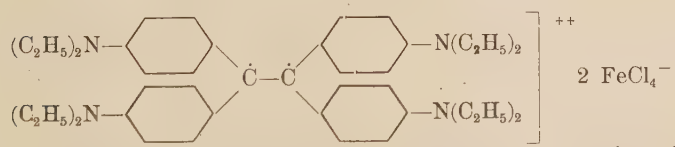
Auch beim Umſatz in thiophenfreiem Benzol und in Toluol bildet ſich das intenſiv blau-violette Perchlorat unter Abſcheidung von zwei Atomen Silber. Das Perchlorat iſt aber beim Arbeiten mit dieſen Löſungsmitteln zunächſt nicht kriſtallin.

2.) Umſatz mit Silbernitrat.

1 g feinpulveriſiertes Äthylen wird in etwa 50 ccm Alkohol gelöſt und mit 0,6 g Silbernitrat in 3 ccm Waſſer verſetzt. Beim Erhitzen färbt ſich die Löſung ſofort tief blau-violett. Aus der Farbſtofflöſung iſt der Körper noch nicht kriſtallin erhalten worden. Zu ſeiner Identifizierung wird er mittels einer wäſſrigen Natriumperchloratlöſung als das entſprechende Perchlorat gefällt. Man erhält ein violett-grün ſchimmerndes mikro-kriſtallines Pulver, das mit dem ſchon beſchriebenen Perchlorat des Äthylens mit Silberperchlorat identiſch iſt.

Zersetzungspunkt: um 225°.

3.) Umſatz mit Eiſenchlorid.



0,5 g ſublimiertes Ferrichlorid wird in 10 ccm Methanol gelöſt und zu einer Aufſchlämmung von 1 g Äthylen in 50 ccm Methanol

2) R. Wizinger und R. Knipp, Diſſertation Bonn 1931, 24.

gegeben. Es bildet ſich ſofort eine ſchwache blau-violette Farbe aus, die ſich beim Erhitzen ſchnell vertieft. Man bringt das Gemiſch etwa eine halbe Stunde auf Siedetemperatur und engt dann die Farblöſung auf dem Waſſerbad bis zu 20 ccm Flüſſigkeit ein. Aus dieſer Farbſtofflöſung kriſtalliſieren gold-rote Kriſtalle, die ſich als eiſenhaltig erweiſen.

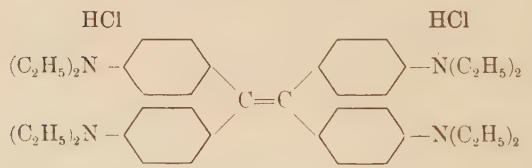
Die Verbindung iſt leicht löslich in Alkohol, Eiseſſig und Nitromethan, mäßig in Waſſer mit blau-violetter Farbe. In Äther, Benzol und Petroläther iſt ſie unlöslich.

Analyſe:

	0,0734 g Subſtanz	0,0826 g	AgCl
$C_{42}H_{56}N_4(FeCl_4)_2$	berechnet:	28,06%	Cl
	gefunden:	27,84%	Cl.

4.) Umſatz mit Kupferchlorid.

a) Ammoniumſalz.

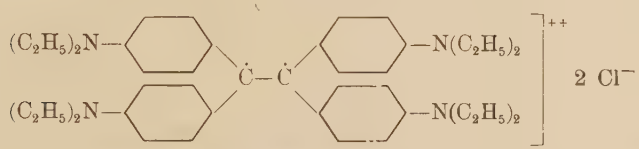


1 g Äthylen wird in 50 ccm kaltem Eiseſſig gelöſt und mit 0,6 g kriſtalliſiertem Cuprichlorid in 2 bis 3 ccm Waſſer verſetzt. Man ſchüttelt gut durch und läßt die hellgrüne Löſung 24 Stunden ſtehen. In dieſer Zeit haben ſich kleine grüne Kriſtalle abgeſetzt, welche ſich als Kupferacetat erweiſen. Berechnet auf das Äthylen iſt das Kupferacetat faſt quantitativ auskriſtalliſiert. Die rückſtändige Löſung wird mit Äther bis zur auftretenden Trübung verſetzt und gut verſchloſſen etwa drei Wochen ſtehen gelaſſen. Es bildet ſich ein Bodenſatz von blaß-grünen Schmieren, während ſich die überſtehende Flüſſigkeit, wohl durch die Einwirkung des Lichtes, rotſtichig blau färbt. Die erhaltenen Schmieren werden durch Verreiben mit Äther feſt und können ſo als grünes Pulver bekommen werden.

Die Verbindung löſt ſich in kaltem Waſſer blaß-grün; in der Hitze tritt eine Trübung auf, die bei geringfügigem Zuſatz von Eiseſſig verſchwindet. Der grüne Farbton bleibt hierbei beſtehen. In Alkohol, Eiseſſig und Aniſol löſt ſich die Subſtanz in der Kälte mit blaß-grüner, in der Hitze mit tief violetter Farbe. Äther und Benzol löſen nicht, Pyridin in der Kälte wie in der Hitze wenig mit blaß-grüner Farbe.

Zu einer alkoholiſchen Löſung des Körpers wird bis zur alkaliſchen Reaktion alkoholiſche Kalilauge gegeben. Beim Verdünnen mit Waſſer fällt reines Äthylen aus, das nach einmaligem Umkriſtalliſieren aus Alkohol-Benzol bei 204° ſchmilzt.

b) Carbeniumſalz.



1 g feinpulveriſiertes Äthylen wird in ca. 50 ccm Alkohol (in dem es ſich nur ſchwer löſt) erhitzt und dazu eine Löſung von 0,6 g kriſtalliſiertem Kupferchlorid in wenig Waſſer gegeben. In dem Moment der Zugabe tritt eine tief kornblumenblaue Farbe auf, die gegen elektriſches Licht violett erſcheint. Man erhitzt ſolange, bis das Äthylen vollſtändig in Löſung gegangen iſt, filtriert die heiße Löſung und läßt über Nacht ſtehen. Es kriſtalliſieren bei Verdunſtung des Alkohols ſtark grün-golden ſchimmernde Nadeln, die man abfiltriert und erſt mit wenig Alkohol, um die Schmieren zu löſen, und dann gut mit Äther wäſcht.

Schmelzpunkt: 179 bis 181°.

Die Subſtanz löſt ſich in heißem Waſſer einigermaßen unter Trübung; Spuren Eſſigſäure bewirken klare Löſung mit blauer Farbe. Alkohol, Eiseſſig, Aceton und Aniſol löſen ſehr gut mit rotſtichig-blauer Farbe, Benzol und Toluol ſchwächer mit blauer Farbe. Äther und Ligroin löſen nicht. In Pyridin löſt ſich die Verbindung in der Kälte mit blauer Farbe, die jedoch ſofort nach blaß-grün

umſchlägt. Beim Erhitzen wird die Farbe tief blau-violett, geht jedoch beim Erkalten wieder in den grünen Ton über.

Analyſe:

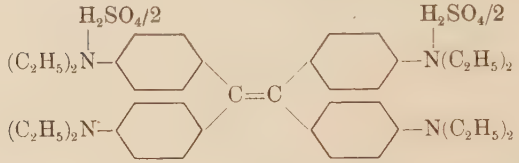
0,1097 g Subſtanz 0,0467 g AgCl

$C_{42}H_{56}N_4Cl_2$ berechnet: 10,34% Cl

gefunden: 10,53% Cl.

5.) Umſatz mit Kupferſulfat.

a.) Ammoniumſalz.



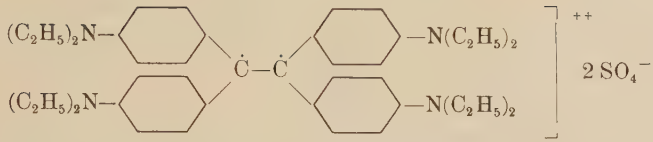
1 g Äthylen wird in 50 ccm kaltem Eiseſſig gelöſt und mit 0,8 g kriſtalliſiertem Kupferſulfat in 2 bis 3 ccm Waſſer verſetzt. Nach gutem Durchſchütteln läßt man 24 Stunden ſtehen. Es haben ſich dann aus der hellgrünen Löſung kleine grüne Kriſtalle abgeſetzt, welche ſich als Kupferacetat erweiſen. Zu der rückſtändigen Löſung wird bis zur auftretenden Trübung Äther gegeben und das Ganze gut verſchloſſen 2 bis 3 Wochen ſtehengelaſſen. Der ſich abſcheidende blaß blau-grüne ſchmierige Bodenſatz wird durch Verreiben mit viel Äther feſt.

Die Verbindung iſt in kaltem Waſſer wenig mit blaß blaugrüner Farbe löslich; in der Hitze tritt Zerſetzung ein. Alkohol, Eiseſſig, Chlorbenzol und Aniſol löſen in der Kälte mit blaß-grüner, in der Hitze mit tief blau-violetter Farbe. Pyridin löſt in der Kälte wie in der Hitze wenig mit blaß-grüner Farbe.

Eine alkoholiſche Löſung der Verbindung wird bis zur alkaliſchen Reaktion mit alkoholiſcher Kalilauge verſetzt. Der beim Verdünnen mit Waſſer ausfallende Körper erweiſt ſich nach einmaligem Umkriſtalliſieren aus Benzol-Alkohol als reines Äthylen.

Schmelzpunkt: 205 bis 207°.

b.) Carbeniumsalz.

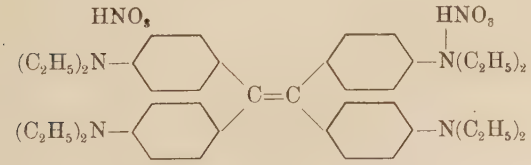


1 g Äthylen wird in 50 ccm Essigsäure gelöst und nach Zugabe von 0,25 g festen, wasserfreien Kupfersulfats 12 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Flüssigkeit hat sich tief blau-violett gefärbt. Es wird abfiltriert und der Rückstand, in welchem sich glänzende Flitterchen befinden, zuerst gut mit Eisessig und darauf gut mit Wasser ausgekocht. Der nun verbleibende Rückstand erweist sich als metallisches Kupfer. Er löst sich spielend in konzentrierter Salpetersäure und zeigt, mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt, die typische blaue Farbe des Kupferammoniakkomplexes. Der Farbstoff selbst liegt noch nicht in kristallisiertem Zustand vor. Er wird über sein Perchlorat identifiziert. Die essigsaure Lösung wird fast bis zur Trockene eingedampft und mit Wasser aufgenommen. Dazu wird ein Überschuß an wässriger Natriumperchloratlösung gegeben. In ein bis zwei Tagen fällt das Perchlorat als violettes, mikrokristallines Pulver aus. Es ist in seinen Eigenschaften dem oben beschriebenen Perchlorat aus Äthylen und Silberperchlorat identisch.

Zersetzungspunkt: um 230°.

6.) Umsatz mit Kupfernitrat.

a.) Ammoniumsalz.



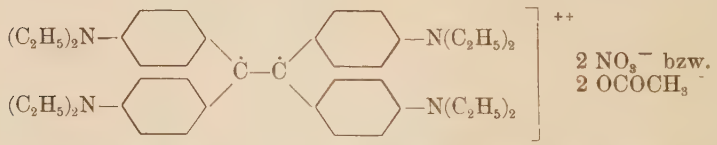
1 g Äthylen wird in 50 ccm kaltem Eisessig gelöst und mit 0,6 g kristallisiertem Kupfernitrat in 2 bis 3 ccm Wasser versetzt. Es tritt keine sichtbare Reaktion ein. Nach 24stündigem Stehenlassen haben sich aus der blaß-grünen Lösung kleine grüne Kristalle ab-

geſetzt, die ſich als Kupferacetat erweiſen. Bis zur auftretenden Trübung wird die Löſung nun mit Äther verſetzt und gut verſchloſſen etwa zwei bis drei Wochen ſtehen gelaſſen. Der ſich abſcheidende, zunächſt ſchmierige Bodenſatz, wird durch Verreiben mit Äther als grünes Pulver erhalten.

Die Verbindung iſt in kaltem Waſſer wenig mit blaß-grüner Farbe löslich; in der Hitze wird ſie zerſetzt. Alkohol, Eiseſſig, Chlorbenzol und Aniſol löſen in der Kälte mit blaß-grüner, in der Hitze mit tief violetter Farbe. In Pyridin löſt ſich die Subſtanz in der Kälte wie in der Hitze mit blaß-grüner Farbe.

Aus einer alkoholiſchen, bis zur alkaliſchen Reaktion mit alkoholiſchem Alkali verſetzten Löſung des Körpers fällt beim Verdünnen mit Waſſer eine weiß-grünliche Subſtanz aus. Sie erweiſt ſich nach einmaligem Umkriſtalliſieren aus Alkohol/Benzol als reines Äthylen vom Schmelzpunkt 204°.

b.) Carbeniumſalz.



1 g Äthylen wird in 50 ccm Eiseſſig gelöſt und nach Zugabe von 0,25 g waſſerfreien Kupfernitrats (fein pulveriſiert) 12 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Flüſſigkeit hat ſich tief blau-violett gefärbt. Es wird abfiltriert und der Rückſtand wie beim Umſatz mit Kupferſulfat behandelt. Auch hier erweiſen ſich die glänzenden Flitterchen als metalliſches Kupfer. Aus der Farbſtofflöſung kriſtalliſieren nach langem Stehen (zwei bis drei Wochen, wobei von Zeit zu Zeit geringe Mengen Äther hinzugefügt werden) ſchöne Kriſtalle mit grün-goldenem Oberflächenglanz. Die Verbindung erweiſt ſich jedoch nicht als nitrathaltig; die Proben mit Nitron nach M. Buſch[3]) und die Reduktion mit Zink in ſchwefelſaurer Löſung zu Nitrit, deſſen Vorhandenſein durch Abſcheiden von Jod aus Kaliumjodid leicht nachgewieſen werden kann, verlaufen negativ. Ein

3) M. Buſch, B. 38, 861 (1906).

ſpektroſkopiſcher Vergleich einer eſſigſauren Löſung der Subſtanz mit einer ſolchen des Perchlorats zeigt abſolute Übereinſtimmung der Abſorption, ſodaß beide Körper dasſelbe Kation enthalten müſſen. Die Analyſe zeigt denn auch, daß ſich an Stelle der Nitrat-Ionen Acetat-Ionen in der Verbindung befinden. Daß ſich intermediär das Nitrat gebildet hat, iſt durch die Reduktion des Kupfernitrats bewieſen.

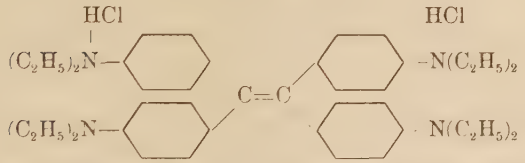
Die Verbindung löſt ſich leicht in Alkohol, Eiseſſig und Nitromethan mit blau-violetter Farbe; mäßig in Waſſer; nicht in Äther und Petroläther.

Analyſe:

25,70 mg Subſtanz, 1,73 ccm N_2, 757 m/m, 21°.
29,20 mg Subſtanz, 1,90 ccm N_2, 754 m/m, 22°.
$C_{42}H_{56}N_4(OCOCH_3)_2$ berechnet: 7,65% N_2,
gefunden: 7,76% N_2, 7,44% N_2.

7.) Umſatz mit Mercurichlorid.

a.) Ammoniumſalz.



Die kalten Löſungen von 1 g Äthylen in Eiseſſig und 0,9 g Mercurichlorid in wenig Waſſer werden zuſammengegeben und gut durchgeſchüttelt. Es tritt keine ſichtbare Reaktion ein. Auch nach 24ſtündigem Stehen iſt eine Reaktion nicht feſtzuſtellen, auch iſt kein Bodenkörper ausgefallen. Die hellgrüne Löſung wird nun bis zur auftretenden Trübung mit Äther verſetzt und gut verſchloſſen zwei bis drei Wochen ſtehen gelaſſen. In dieſer Zeit hat ſich ein ſchwach blau gefärbter Körper abgeſetzt, während die überſtehende Löſung blau-violett geworden iſt. Die Verbindung wird abfiltriert und mit Äther gewaſchen.

Schmelzpunkt 214 bis 215°.

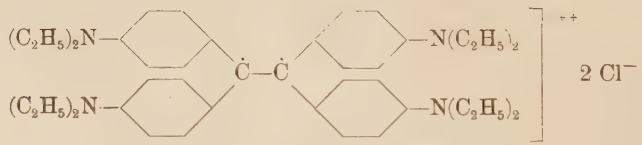
Die Subſtanz löſt ſich in Eiseſſig, Aniſol, Benzol und Toluol in

der Kälte wie in der Hitze mit blau-violetter Farbe. Pyridin löſt mit ſchwach gelber Farbe. In der Hitze ſchlägt dieſer Farbton nach blau-violett um, geht jedoch in der Kälte wieder nach ſchwach gelb zurück.

Eine alkoholiſche Löſung des Körpers wird bis zur alkaliſchen Reaktion mit alkoholiſchem Alkali verſetzt. Beim Verdünnen mit Waſſer fällt reines Äthylen aus. Nach einmaligem Umkriſtallieren zeigt es den Schmelzpunkt von 204°.

In dem Körper kann durch Abrauchen mit Salpeterſäure, Aufnehmen mit verdünnter Salzſäure und Einleiten von Schwefelwaſſerſtoffgas in die heiße Löſung Queckſilber nachgewieſen werden. Ebenfalls durch den Geruch beim Erhitzen und die Kakodylprobe Eſſigſäure. Es iſt alſo anzunehmen, daß in dem Stoff Mercuriacetat neben dem oben formulierten ſalzſauren Salz des Äthylens vorliegt.

b.) Carbeniumſalz.



1 g Äthylen wird in 50 ccm Aniſol gelöſt und in der Hitze mit einer Löſung von 0,9 g Mercurichlorid in Methanol verſetzt. Sofort bei der Zugabe der Mercurichloridlöſung tritt eine tief blau-violette Farbe auf. Man erhitzt noch etwa zwei Stunden, filtriert vom grauen Rückſtand, der ſich als Mercurochlorid erweiſt, ab und verſetzt nach dem Erkalten mit der gleichen Menge Äther. Die erhaltenen violetten Schmieren werden in Eiseſſig gelöſt, aus welcher Löſung man nach dem Einengen winzige violette Nädelchen mit grün-goldenem Oberflächenglanz iſolieren kann. Der Körper wird umkriſtalliſiert, indem er in Methanol gelöſt, das gleiche Volumen Waſſer dazugegeben und das Methanol auf dem Waſſerbad abgedampft wird. Es kriſtalliſieren grün-goldene Nadeln, die kein Queckſilber enthalten.

Schmelzpunkt: 177°.

Die Subſtanz verhält ſich genau ſo, wie das weiter oben be-

ſchriebene, aus kriſtalliſiertem Kupferchlorid und Äthylen gewonnene Dicarbeniumchlorid.

Analyſe:

0,0248 g Subſtanz 0,0108 g AgCl

$C_{42}H_{56}N_4Cl_2$ berechnet: 10,34% Cl

gefunden: 10,56% Cl.

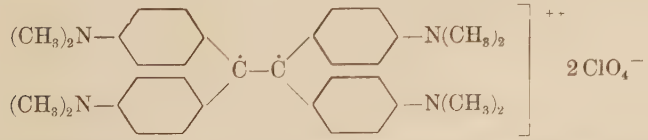
Belichtungsverſuche mit ultra-violettem Licht.

Die in der Kälte angeſetzten Verſuche zur Umſetzung des Äthylens mit Silberperchlorat, Queckſilberchlorid, Cuprichlorid, Cuprinitrat und Cupriſulfat zeigten in ihren Löſungen nach längerem Stehen (zwei bis drei Wochen) eine deutliche violette Färbung. Ich nahm an, daß es ſich hier um eine Einwirkung des Lichtes handelte, zumal die iſolierten Körper bei Licht ebenfalls allmählich dunkler wurden. Um dieſe Erſcheinung genauer zu unterſuchen, ſetzte ich friſch angeſetzte Proben der verſchiedenen Metallſalze mit dem Äthylen in kaltem Eiseſſig ultra-violettem Licht aus. Schon nach zweiſtündiger Belichtung hatten ſich die Löſungen deutlich violett gefärbt, während Vergleichsproben, die keinerlei Belichtung ausgeſetzt wurden, keine ſichtbare Veränderung zeigten.

Oktamethyltetraaminotetraphenyläthylen.

Das Äthylen wurde mir freundlicherweiſe von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger zur Verfügung geſtellt.

1.) Umſetzung mit Silberperchlorat.



1 g Äthylen wird in 50 ccm kaltem Aniſol gelöſt und mit einer Löſung von 1 g Silberperchlorat in 50 ccm kaltem Aniſol verſetzt. Es fällt ſofort ein ſchwarzer Niederſchlag, während die überſtehende Löſung blau iſt. Der Niederſchlag wird abfiltriert und zur Reinigung mit viel Äther und etwas Tetrachlorkohlenſtoff gewaſchen. Die Subſtanz wird aus heißem Eiseſſig umkriſtalliſiert und in Form

von Nadeln mit ſtark grünem Oberflächenglanz erhalten. Sie iſt ſilberfrei.

In kaltem Waſſer löſt ſich die Verbindung wenig, in heißem Waſſer etwas mit blau-violetter Farbe. Alkohol, Eiſeſſig, Aceton und Nitromethan löſen in der Kälte wie in der Hitze gut. In Äther und Ligroin iſt der Körper unlöslich. Mit konzentrierter Schwefelſäure zeigt er eine rot-braune Farbe.

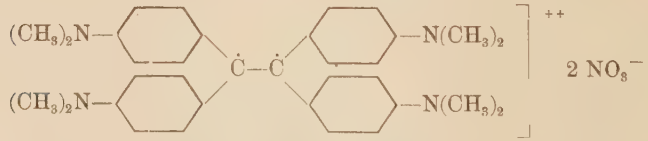
Zerſetzungspunkt: um 325°.

Analyſe:

	0,0377 g Subſtanz		0,0160 g AgCl
$C_{34}H_{40}N_4(ClO_4)_2$	berechnet:	10,10%	Cl
	gefunden:	10,06%	Cl.

Aus der rückſtändigen blauen Löſung wird mit Tetrachlorkohlenſtoff ein tief blauer Farbſtoff gefällt, der ſchwächer exploſiv iſt als der oben beſchriebene violette Körper. Die Subſtanz iſt in kaltem Eiſeſſig mit tief blauer Farbe löslich. Sie iſt ſilberfrei. Von einer näheren Unterſuchung wurde aus Subſtanzmangel abgeſehen.

2.) Umſetzung mit Silbernitrat.



1 g fein pulveriſiertes Äthylen wird in etwa 50 ccm Alkohol mit 0,7 g pulveriſiertem Silbernitrat zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Schon bald färbt ſich die Löſung tief blau und das Silber beginnt ſich teils als Silberſpiegel, teils als ſchlammiger Bodenſatz abzuſcheiden. Man filtriert die heiße Löſung und läßt den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunſten. Es ſcheiden ſich grüngoldene Nadeln ab, die man zur Reinigung erſt mit wenig kaltem Alkohol und dann mit viel Äther wäſcht. Die Verbindung löſt ſich in Alkohol und Aceton mit blau-violetter Farbe, in Eiſeſſig mit rotviolетter Farbe. Waſſer löſt mäßig mit blau-violetter Farbe. Pyridin löſt in der Kälte rot-violett; in der Hitze geht die Farbe über blauviolett nach grün.

Analyse:

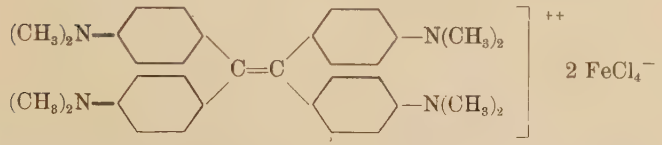
23,02 mg Substanz, 2,58 ccm N_2, 752 m/m, 22°.

$C_{34}H_{40}N_4(NO_3)_2$ berechnet: 12,65% N_2

gefunden: 12,80% N_2.

Schmelzpunkt: 181 bis 183°.

3.) Umsetzung mit Eisenchlorid.



1 g Äthylen wird in 75 ccm Methanol gelöst und dazu 1 g subl. Ferrichlorid in 10 ccm Methanol gegeben. Sofort beim Zusammengießen der Lösungen tritt eine tief violette Farbe auf. Man erhitzt etwa zwei Stunden zum Sieden, filtriert von etwaigen Verunreinigungen ab und läßt den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Schon bald scheiden sich reichliche Mengen grün-goldener Kristalle ab, die abfiltriert und gut mit Äther gewaschen werden. Aus dem Filtrat lassen sich durch vorsichtigen Ätherzusatz noch weitere Mengen der Substanz gewinnen. Die Verbindung löst sich mäßig in Wasser, gut in Alkohol, Aceton, Eisessig und Nitromethan mit blau-violetter Farbe. In Äther und Ligroin ist der Körper unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst unter Salzsäureabspaltung mit rot-brauner Farbe. Der Körper ist eisenhaltig; zum qualitativen Nachweis des Eisens muß die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht werden, da sich der Nachweis sonst nicht führen läßt:

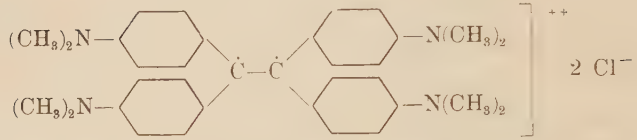
Analyse:

30,42 mg Substanz, 50,04 mg CO_2, 12,12 mg H_2O, 5,59 mg Fe_2O_3
0,0770 g Substanz verbrauchen 6,74 ccm n/10 $AgNO_3$-Lösung.

$C_{34}H_{40}N_4(FeCl_4)_2$ berechnet: 45,33% C, 4,45% H_2, 31,55% Cl, 12,44% Fe;

gefunden: 44,87% C, 4,46% H_2, 31,08% Cl, 12,85% Fe.

4.) Umſetzung mit Kupferchlorid.



1 g Äthylen wird in 75 ccm heißem Alkohol gelöſt und mit 0,5 g kriſtalliſiertem Kupferchlorid in 10 ccm Aceton verſetzt. Es tritt ſofort eine tief violette Farbe auf. Man erhitzt noch eine Stunde zum Sieden, läßt erkalten und verſetzt bis zur leichten Trübung mit Äther. Es kriſtalliſieren nach kurzer Zeit kleine grüngoldene Kriſtalle. Die Verbindung iſt in Waſſer mäßig, in Alkohol, Eiseſſig, Aceton, Nitromethan und Aniſol gut mit tief blau-violetter Farbe löslich. Unlöslich iſt ſie in Äther, Petroläther und Ligroin. Mineralſäuren löſen mit rot-brauner Farbe.

Analyſe:

0,0410 g Subſtanz verbrauchen 1,42 ccm n/10 $AgNO_3$-Löſung,
0,0646 g Subſtanz verbrauchen 2,27 ccm n/10 $AgNO_3$-Löſung,

$C_{34}H_{40}N_4Cl_2$	berechnet:	12,35% Cl
	gefunden:	12,30% Cl
		12,51% Cl.

5.) Umſetzung mit Kupfernitrat.

1 g Äthylen wird in 100 ccm Dioxan gelöſt und mit 0,7 g waſſerfreiem Kupfernitrat (feſt) eine Stunde zum Sieden erhitzt. Schon ſehr bald färbt ſich die Löſung tief blau-violett. Aus der Farbſtofflöſung iſt der Körper noch nicht kriſtallin erhalten worden. Zu ſeiner Identifizierung wird er mittels einer wäſſrigen Löſung von Natriumperchlorat als das entſprechende Perchlorat gefällt. Man erhält ein violettes, grün ſchillerndes mikro-kriſtallines Pulver, das mit dem ſchon beſchriebenen Perchlorat des Äthylens mit Silberperchlorat identiſch iſt.

Zerſetzungspunkt: um 300°.

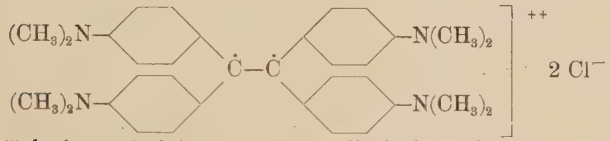
6.) Umſetzung mit Kupferſulfat.

Auch dieſer tief blau-violette Farbſtoff iſt nur in ſeiner Löſung in Dioxan beobachtet worden; eine Kriſtalliſation gelang bisher noch

nicht. Um ihn zu identifizieren wurde er ebenfalls mit Natriumperchlorat als Perchlorat gefällt. Das erhaltene violette Pulver zeigt alle Eigenſchaften des ſchon beſchriebenen Perchlorats.

Zerſetzungspunkt: um 305°.

7.) Umſetzung mit Mercurichlorid.



1 g Äthylen wird in 150 ccm Alkohol in der Hitze gelöſt und mit 1 g Mercurichlorid in 50 ccm Alkohol verſetzt. Die ſofort violett werdende Löſung wird noch etwa zwei Stunden zum Sieden erhitzt, von ev. Verunreinigungen abfiltriert und mit 100 ccm Äther verſetzt. Es fällt ein violettes Pulver, das aus Eiseſſig umkriſtalliſiert und in Form ſchwarzer Kriſtalle mit goldenem Oberflächenglanz erhalten wird. Die Verbindung enthält kein Queckſilber. Sie iſt löslich in Alkohol, Eiseſſig und Nitromethan mit tief violetter Farbe; unlöslich in Äther und Ligroin. In heißem Pyridin ſchlägt die violette Farbe nach gelb um. Schwefelſäure löſt rot unter Salzſäureabſpaltung.

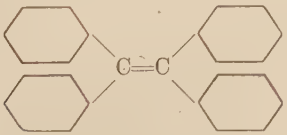
Analyſe:

0,0167 g Subſtanz 0,0084 g AgCl

$C_{34}H_{40}N_4Cl_2$ berechnet: 12,35% Cl

gefunden: 12,44% Cl.

Tetraphenyläthylen.[4])



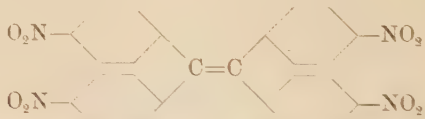
60 g Diphenylmethan werden in einem mit Steigrohr verſehenen Rundkolben mit 12 g Schwefelblüte langſam erwärmt. Bei 110° löſt ſich der Schwefel. Es wird langſam weiter erhitzt, wobei man

4) J. H. Ziegler, B. 21, 780 (1888).

bei 200° ein Dunkelwerden der Schmelze und bei 240 bis 250° eine lebhafte Schwefelwafferftoffentwicklung feftftellen kann. Bis zur nachlaffenden Schwefelwafferftoffentwicklung treibt man die Temperatur langfam auf 270°, was innerhalb vier bis fünf Stunden der Fall ift und erhitzt nun noch eine Stunde auf 280°. Man vermeide unter allen Umftänden, mit der Temperatur über 290° zu gehen, da fich bei diefer Temperatur ein unerwünfchter blauer Farbftoff mitbildet, der nur fehr fchwierig zu entfernen ift. Sollte fich der Farbftoff trotz aller Vorficht doch einmal mitgebildet haben, fo ziehe man vor, den Anfatz fortzufchütten, da die Koften des Anfatzes in gar keinem Verhältnis zu den aufzuwendenden Löfungsmitteln ftehen. — Nach 9 bis 10 Stunden ift die Reaktion jedesmal beendet. Die beim Erkalten erftarrte Schmelze wird in einer Reibfchale gut mit Äther verrieben, um fchmierige Beftandteile zu löfen, abgefaugt, nochmals mit Äther gewafchen und mehrfach aus heißem Benzol, dem die gleiche Menge kochenden Alkohols zugefetzt wird, umkriftallifiert. Man erhält fo das Äthylen in fchönen farblofen Prismen.

Schmelzpunkt: 221°.

Tetranitrotetraphenyläthylen.



Das aus Diphenylmethan und Schwefel gewonnene Tetraphenyläthylen wird in Anlehnung an die Arbeiten von R. Knipp[5]) nitriert. Knipp beläßt zu dem Zweck der Nitrierung das Äthylen eine Viertelftunde bei —7° in der fünffachen Menge Salpeterfäure von der Dichte 1,45 bis 1,48. Man erhält nach diefer Methode ein Gemifch von nitriertem und nicht, oder nicht ausreichend nitriertem Produkt, deffen Trennung große Schwierigkeiten bereitet. Die Ausbeuten laffen dabei natürlich zu wünfchen übrig. Wefentlich beffere Erfolge werden erzielt, wenn man folgende Verfuchsanordnung wählt:

5) R. Wizinger und R. Knipp, Differtation Bonn 1931, 37.

25 g Salpeterſäure von der Dichte 1,50 bis 1,51 werden durch eine gut wirkende Kältemiſchung auf —3° herabgekühlt. In dieſe kalte Säure gibt man unter gutem Rühren 5 g fein pulveriſiertes Äthylen, das abſolut ſauber ſein muß. Innerhalb 3 bis 4 Minuten ſteigt die Temperatur auf etwa 10°. Man läßt das Reaktionsgemiſch noch eine weitere Minute ſtehen und gießt dann in kaltes Waſſer. Das in gelben Flocken ausfallende Produkt wird abfiltriert, mit viel Waſſer gewaſchen und aus heißem Eiseſſig umkriſtalliſiert. Das Tetranitrotetraphenyläthylen wird in Form gelber Nadeln vom **Schmelzpunkt 291° erhalten.**

Die Ausbeuten betragen von 25 g Tetraphenyläthylen ausgehend 21 g reines Tetranitrotetraphenyläthylen, das ſind 55% der Theorie.

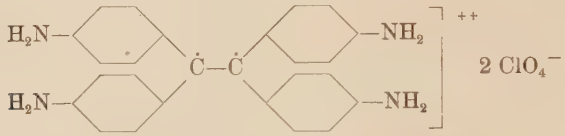
Tetraaminotetraphenyläthylen.[6])

In eine Aufſchlämmung von 50 g Stannochlorid in 200 ccm Eiseſſig wird ſolange Salzſäuregas eingeleitet, bis faſt alles Stannochlorid gelöſt iſt. Dann werden in dieſe Löſung 8 g fein pulveriſiertes, reinſtes Tetranitrotetraphenyläthylen eingetragen. Nach kurzer Zeit ſetzt die Reduktion unter Erwärmen ein, die durch Erhitzen auf dem Waſſerbad zu Ende geführt wird. Tetraaminotetraphenyläthylen iſt als gelbes Zinnchloriddoppelſalz ausgefallen. Es wird abfiltriert, in Waſſer gelöſt und mit konzentrierter Natronlauge zerſetzt. Die Miſchung wird eine Viertelſtunde auf Siedetemperatur gehalten. Der ſich beim Erkalten abſcheidende gelbe, flockige Niederſchlag wird nach mehrfachem Dekantieren abfiltriert, getrocknet und aus Pyridin umkriſtalliſiert. Das Amin wird als braun-gelb gefärbter kriſtalliner Körper vom Smp. 319 bis 321° (unter Rotfärbung) erhalten. Es ſtimmt mit dem von R. Knipp aus ſeinem Tetranitrotetraphenyläthylen gewonnenen Amin in allen ſeinen **Eigenſchaften überein.**

6) R. Wizinger und R. Knipp, Diſſertation Bonn 1931, 37. Seite 42

Die Ausbeuten betragen von 8 g Tetranitrotetraphenyläthylen ausgehend 6 g reines Amin, das ſind 97% der Theorie.

1.) Umſetzung mit Silberperchlorat.

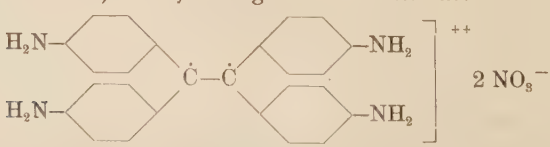


1 g Äthylen wird in 50 ccm Aniſol gelöſt und mit einer aniſoliſchen Löſung von 1 g Silberperchlorat etwa eine Stunde erhitzt. Man erhält einen ſchwarzen Bodenkörper, der zur Entfernung nicht umgeſetzten Äthylens und Perchlorats mehrfach mit Aniſol ausgekocht wird. Der Rückſtand wird in heißem Nitromethan gelöſt, wobei metalliſches Silber zurückbleibt. Die heiße, tief grün gefärbte Löſung wird mit der doppelten Menge heißen Benzols verſetzt und einige Zeit ſtehen gelaſſen. Es kriſtalliſieren grüne Plättchen, die an der Luft ihren grünen Schimmer verlieren und ſchwarz-glänzend werden. Zur Erhaltung des grünen Schimmers müſſen die Kriſtalle nach dem Waſchen ſchnell mit Äther getrocknet werden.

Bei einem weiteren Verſuch in Eiseſſig wurden, ebenfalls beim Umkriſtalliſieren aus Nitromethan/Benzol feine violette Nädelchen an Stelle der grün ſchimmernden Plättchen erhalten. Die beiden Körper verhalten ſich untereinander abſolut übereinſtimmnd, wie auch mit den von J. Fontaine und R. Knipp bereits beſchriebenen Perchloraten. [7])

Zerſetzungspunkt: um 340°.

2.) Umſetzung mit Silbernitrat.



1 g Tetraaminotetraphenyläthylen wird in 50 ccm Eiseſſig gelöſt, mit 0,8 g fein pulveriſiertem Silbernitrat verſetzt und etwa

7) R. Wizinger und J. Fontaine, Diſſertation Bonn 1928, 29.
R. Wizinger und R. Knipp, Diſſertation Bonn 1931, 44.

eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die Löfung wird fehr fchnell tief dunkelgrün unter Abfcheidung von metallifchem Silber, das fich zum Teil als Silberfpiegel abfetzt. Man filtriert ab und läßt ein bis zwei Tage ftehen. Es haben fich in diefer Zeit kleine grün-goldig fchimmernde Kriftalle abgefetzt, die filtriert und mit Äther gewafchen werden.

Die Subftanz verpufft ohne zu fchmelzen um 320° unter Entwicklung nitrofer Gafe. Im Waffer ift das Nitrat fpurenweife, in Alkohol, Eiseffig und Nitromethan gut löslich. Unlöslich ift es in Äther, Benzol und Ligroin. Die Löfungen befitzen einen fchönen dunkelgrünen Farbton.

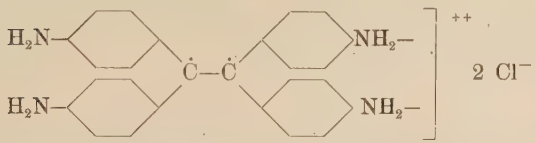
Analyfe:

17,99 mg Subftanz, 2,54 ccm N_2, 754 m/m, 24°.

$C_{26}H_{24}N_4(NO_3)_2$ berechnet: 16,28% N_2

gefunden: 16,03% N_2.

3.) Umfetzung mit Kupferchlorid.



1 g Äthylen wird in 50 ccm Alkohol gelöft und mit 0,8 g fein pulverifiertem Kupferchlorid (krift.) eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die alkoholifche Löfung wird fehr fchnell tief dunkelgrün. Man filtriert und läßt über Nacht ftehen. Es kriftallifieren aus der Löfung fehr fchöne blau-grün fchimmernde Nadeln, die umkriftallifiert werden, indem man fie in Methanol löft, die gleiche Menge Waffer zufetzt und nun den Methylalkohol auf dem Waffer bad verjagt. Beim Abkühlen kriftallifiert das Chlorid in langen Nadeln mit blauviolettem Schimmer.

Die Subftanz ift in Waffer mäßig löslich, gut in Alkohol, Methanol, Eiseffig und Nitromethan. In Chloroform, Äther, Benzol und Ligroin ift fie unlöslich, verhält fich im übrigen wie das bereits von J. Fontaine befchriebene Chlorid. [8])

8) Differtation Bonn 1928, 26.

Analyſe:

0,0198 g Subſtanz verbrauchen 0,87 ccm n/10 Silbernitratlöſung.
0,0934 g Subſtanz verbrauchen 4,00 ccm n/10 Silbernitratlöſung.

$C_{26}H_{24}N_4Cl_2$ berechnet: 15,35% Cl
gefunden: 15,61% Cl
15,20% Cl.

4.) Umſatz mit Ferrichlorid.

1 g Tetraaminotetraphenyläthylen wird in 50 ccm Methanol gelöſt und mit einer methanoliſchen Löſung von 1 g kriſtalliſiertem Ferrichlorid verſetzt. Die ſofort auftretende grüne Farbe vertieft ſich beim Erhitzen ſehr ſchnell. Nach etwa einer Stunde gibt man zu der nun tief dunkelgrünen Löſung die gleiche Menge Waſſer und dampft den Methylalkohol auf dem Waſſerbad ab. Beim Erkalten ſcheiden ſich aus der wäſſrigen Löſung ſchwarz-violette Nadeln ab. Der Körper wird auf die gleiche Weiſe nochmals umkriſtalliſiert. Er gleicht in ſeinen Eigenſchaften völlig dem oben beſchriebenen Chlorid. Der Körper iſt eiſenfrei, was durch die übliche Probe mit gelbem Blutlaugenſalz nachgewieſen iſt.

Analyſe:

0,1506 g Subſtanz 0,0973 g AgCl

$C_{26}H_{24}N_4Cl_2$ berechnet: 15,35% Cl.
gefunden: 15,80% Cl.

5.) Umſetzung mit Kupferſulfat.

Der Umſatz des Äthylens in Aniſol, Eiseſſig oder auch ſchon in Waſſer mit Kupferſulfat vollzieht ſich ſtets ſehr leicht beim Erhitzen. Man erhält ſchöne dunkelgrüne Löſungen, aus denen ein kriſtalliſiertes Produkt jedoch nicht zu faſſen iſt. Die Identifizierung des Sulfates iſt über das entſprechende Perchlorat möglich.

Man erhitzt zu dem Zweck 1 g Äthylen mit 1,25 g fein pulveriſiertem kriſtallinen Kupferſulfat kurze Zeit in Eiseſſig. Die Reaktion vollzieht ſich dann ohne weiteres Erhitzen, was an der Vertiefung der Farbe zu erkennen iſt. Ein zu langes Erhitzen zerſtört den gebildeten Farbſtoff wieder; man muß alſo ſtets nur kurze Zeit

erwärmen und dann geraume Zeit ſtehen laſſen. Die ſo erhaltene Farbſtofflöſung wird auf dem Waſſerbad ſehr weit eingeengt und mit einem großen Überſchuß wäſſriger Natriumperchloratlöſung verſetzt. Nach einigen Tagen hat ſich ein grünſchwarzes Pulver abgeſetzt, in welchem kein Sulfat-Ion nachgewieſen werden kann. Der Körper iſt exploſiv, von grüner Löſungsfarbe und zeigt in ſeinem ſonſtigen Verhalten die Eigenſchaften des beim Umſatz mit Silberperchlorat erhaltenen Perchlorats.

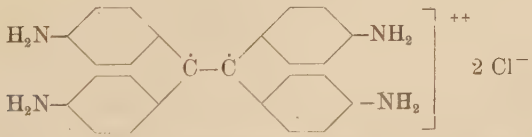
Verpuffungspunkt: um 355°.

6.) Umſetzung mit Kupfernitrat.

Auch beim Umſatz des Äthylens mit kriſtalliſiertem Kupfernitrat iſt kein kriſtallines Produkt gefaßt worden, obwohl eine Reaktion zum grünen Farbſtoff auch ſchon in wäſſriger Löſung eintritt. Zur Identifizierung des vorliegenden Farbſtoffs wird auf die gleiche Art und Weiſe wie oben beim Kupferſulfat beſchrieben, das Perchlorat dargeſtellt. Es handelt ſich hierbei ebenfalls um ein ſchwarzgrünes, mikro-kriſtallines Pulver, in welchem kein Nitrat-Ion nachgewieſen werden kann. Der Körper iſt exploſiv, von grüner Löſungsfarbe und zeigt die gleichen Eigenſchaften, wie der beim Umſatz mit Silberperchlorat erhaltene Körper.

Verpuffungspunkt: um 340°.

7.) Umſetzung mit Mercurichlorid.



1 g Tetraaminotetraphenyläthylen wird in 50 ccm Aniſol gelöſt, mit 1,35 g fein pulveriſiertem Mercurichlorid verſetzt und eine Stunde zum Sieden erhitzt. Man erhält einen ſchwarzen Bodenſatz, der mit Methanol ausgezogen wird. Die tief dunkelgrüne methanoliſche Löſung wird mit der gleichen Menge Waſſer verſetzt und das Methanol auf dem Waſſerbad verjagt. Es kriſtalliſieren winzige violette Nadeln, die in allen ihren Eigenſchaften dem oben beſchriebenen Dicarbeniumchlorid entſprechen.

Analyse:

0,0941 g Substanz 0,0594 g AgCl

$C_{26}H_{24}N_4Cl_2$ berechnet: 15,35% Cl

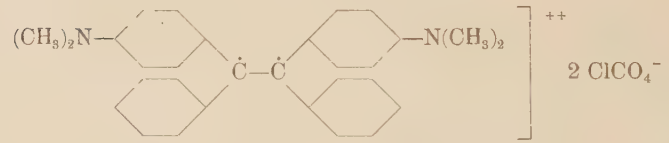
gefunden: 15,62% Cl.

Tetramethyldiaminotetraphenyläthylen.

Das Äthylen wird nach der Vorschrift von J. Fontaine[9]) in Anlehnung an die Arbeiten von R. Willstätter und M. Goldmann[10]) durch Reduktion von p-Dimethylaminobenzophenon mit Stanniol in konzentrierter Salzsäure dargestellt.

1.) Umsetzung mit Silberperchlorat.

a.) Carbeniumsalz.



1 g Äthylen wird in 50 ccm Eisessig gelöst und in der Siedehitze nach und nach mit einer Lösung von 7 g Silberperchlorat in 50 ccm Eisessig versetzt. Die Lösung färbt sich unter Abscheidung von metallischem Silber tief rot. Aus dieser essigsauren Lösung kristallisieren über Nacht rote Nadeln mit metallisch-grünem Oberflächenglanz, die aus Eisessig umkristallisiert werden. Die Substanz löst sich in Wasser, Alkohol und Eisessig mit roter Farbe. In Äther, Benzol und Petroläther ist sie unlöslich. Pyridin löst in der Kälte mit roter Farbe, die beim Erhitzen nach grün umschlägt.

Analyse:

0,0653 g Substanz 0,0306 g AgCl

$C_{30}H_{30}N_2(ClO_4)_2$ berechnet: 11,55% Cl.

gefunden: 11,59% Cl.

9) R. Wizinger und J. Fontaine, Dissertation Bonn 1928, 14.
10) B. 39, 3768 (1906).

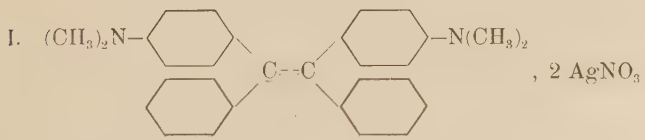
b.) Ammeniumſalz. (?)

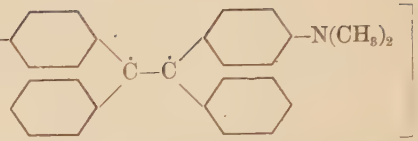
Gibt man zu einer eſſigſauren (oder ſonſtigen) roten Löſung obigen Perchlorats weiteres Äthylen und erhitzt eine Zeitlang, dann erhält die Löſung einen grünen Schimmer, der ſich bei Zugabe von noch mehr Äthylen vertieft, bei Zugabe von Silberperchloratlöſung jedoch wieder verſchwindet. Eine rein grüne Löſung kann auf dieſe Art und Weiſe nicht erhalten werden. Auch bei Zugabe von nur ſehr wenig Silberperchlorat zu einer Äthylenlöſung war die Durchſicht immer noch rot. Der grüne Körper konnte jedoch wie folgt iſoliert werden:

1 g Äthylen wird in 50 ccm Xylol gelöſt und mit einer Löſung von 1 g Silberperchlorat in 50 ccm Xylol etwa eine Stunde zum Sieden erhitzt. Es hat ſich dann ein brauner Bodenkörper abgeſchieden, der im Soxleth mit Chlorbenzol ausgezogen wird. Die chlorbenzoliſche Löſung iſt blau-grün. Mit der doppelten Menge Äther wird ein grünes Pulver gefällt, das an der Luft leicht ſchmiert. Man muß, um das zu verhindern, ſehr gut mit Äther waſchen. Die Ausbeute an reinem grünen Produkt iſt ſehr ſchlecht.

Die Verbindung iſt exploſiv, jedoch weſentlich ſchwächer als das rote Perchlorat. Sie iſt wie dieſes nicht ſilberhaltig. In Eiseſſig, Alkohol und Pyridin löſt ſich der Körper gut mit grüner Farbe. Äther und Ligroin löſen nicht.

2.) Umſetzung mit Silbernitrat.



II.  $2\,NO_3^- + 2\,Ag$

1 g Äthylen wird in 70 ccm Methanol gelöſt und in der Hitze mit einer Löſung von 1 g Silbernitrat (geringer Überſchuß) verſetzt. Es entſteht ſofort eine blut-rote Löſung unter gleichzeitiger Ausbildung eines ſchwachen Silberſpiegels. Man erhitzt noch eine viertel bis eine halbe Stunde und läßt nach dem Abfiltrieren vom ausgeſchiedenen Silber bei gewöhnlicher Temperatur ſtehen. Aus dieſer Farblöſung hat ſich am nächſten Tag wieder ein Silberſpiegel abgeſetzt. Es wird nochmals filtriert und wieder ſtehen gelaſſen. Auch jetzt ſcheidet ſich nach einigen Tagen wiederum ein ſchwacher Silberſpiegel ab. Aus dieſer Löſung wird der Körper durch vorſichtigen Zuſatz von Äther erhalten. Er löſt ſich gut in Alkohol, Eiseſſig und Aniſol mit roter Farbe, aus welchen Löſungen ſich nach geraumer Zeit noch geringe Mengen Silber abſcheiden, ohne eine Farbänderung hervorzurufen. In Äther, Petroläther und Ligroin iſt die Verbindung unlöslich; Pyridin löſt in der Kälte rot, in der Hitze grün.

Analyſe:

23,68 mg Subſtanz, 1,72 ccm N_2, 760 m/m, 23°.
25,93 mg Subſtanz, 1,90 ccm N_2, 764 m/m, 23°.

$C_{30}H_{30}N_2(NO_3)_2$	berechnet:	10,37% N_2,
$C_{30}H_{30}N_2, 2AgNO_3$	berechnet:	7,42% N_2,
	gefunden:	8,39% N_2,
		8,49% N_2.

Die Analyſen, wie auch das Verhalten der Subſtanz zeigen, das Körper I neben dem Körper II vorliegt.

Auch bei dem Nitrat wurde ein grüner Körper beobachtet, er liegt jedoch noch nicht in analyſenreiner Form vor.

3.) Umſetzung mit Eiſenchlorid.

1 g Äthylen wird in 75 ccm Alkohol gelöſt und mit 1 g ſublimiertem Ferrichlorid in 30 ccm Alkohol verſetzt. Es tritt ſofort eine blut-rote Farbe auf, die ſich bei etwa ¼ſtündigem Er-

hitzen noch verſtärkt. Beim Abkühlen ſcheiden ſich aus dieſer Löſung rote Kriſtalle ab, die filtriert und zunächſt mit wenig Alkohol und dann mit viel Äther gewaſchen werden. Die Subſtanz wird aus Methanol umkriſtalliſiert. Sie iſt löslich in Waſſer, Alkohol und Eiseſſig mit tief roter Farbe. Der Körper iſt eiſenhaltig.

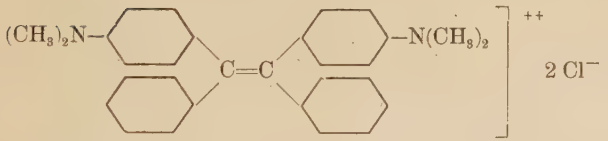
Analyſe:

0,0524 g Subſtanz — 0,0110 g Fe_2O_3
0,0311 g Subſtanz — 0,0362 g AgCl

$C_{34}H_{40}N_2(FeCl)_2$ berechnet: 15,08% Fe; 28,67% Cl
gefunden: 14,68% Fe; 28,79% Cl.

4.) Umſetzung mit Kupferchlorid.

a.) Carbeniumſalz.



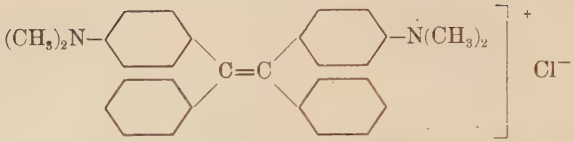
1 g Äthylen wird in 50 ccm Alkohol gelöſt und mit 3 g kriſtalliſiertem Kupferchlorid in 25 ccm Alkohol verſetzt. Sofort bei der Zugabe von Cuprichlorid tritt eine tief rote Farbe auf. Es wird etwa eine Viertelſtunde erhitzt und die erkaltete Löſung mit der doppelten Menge Äther verſetzt. Mit der Zeit ſetzt ſich ein roter ſchmieriger Bodenkörper ab, der aus heißem Eiseſſig umkriſtalliſiert wird. Die Verbindung löſt ſich in Waſſer leicht mit blutroter Farbe; beim Erwärmen tritt Zerſetzung ein, Alkohol und Eiseſſig löſen ſehr gut mit blut-roter Farbe. In Äther, Benzol und Ligroin iſt der Körper unlöslich. Pyridin löſt in der Kälte mit roter Farbe; in der Hitze ſchlägt der Farbton nach grün um.

Analyſe:

0,0176 g Subſtanz — 0,0105 AgCl

$C_{30}H_{30}N_2Cl_2$ berechnet: 14,82% Cl
gefunden: 14,76% Cl.

b.) Ammeniumſalz. (?)



Eine Löſung obigen Chlorids in Eiſeſſig zeigt beim Erhitzen mit weiterem Äthylen einen grünen Schimmer, der auf Zuſatz von Cuprichloridlöſung wieder verſchwindet. Eine rein grüne Löſung kann jedoch ſo nicht gewonnen werden, da der Farbton ſtets noch rot enthält. Verſetzt man jedoch eine Löſung von 2 g Äthylen mit einer Löſung von 1 g kriſtalliſiertem Kupferchlorid in Acetonitril, erhitzt die Miſchung etwa eine Viertelſtunde und läßt zwei bis drei Tage ſtehen, dann hat ſich der mitentſtandene rote Körper als ſchmieriger Bodenſatz abgeſchieden und die überſtehende Löſung zeigt jetzt eine klare grüne Farbe. Mit etwa der doppelten Menge Äther wird der an der Luft leicht ſchmierende grüne Körper gefällt, der, gut mit Äther gewaſchen, als grünes Pulver erhalten wird. Die Verbindung iſt löslich in Alkohol, Eiſeſſig, Äthylenbromid und Pyridin mit grüner Farbe; in Äther, Benzol und Ligroin iſt ſie unlöslich.

Analyſe:

0,00733 g Subſtanz 0,00234 g AgCl

$C_{30}H_{30}N_2Cl$ berechnet: 7,81% Cl

gefunden: 7,56% Cl.

Mit Kupfernitrat, Kupferſulfat und Mercurichlorid konnte das Äthylen nicht in Reaktion gebracht werden.

Dianiſylthioketon

wurde nach L. Gattermann und J. Fontaine[11]) aus Aniſol, Thiophosgen und Aluminiumchlorid dargeſtellt.

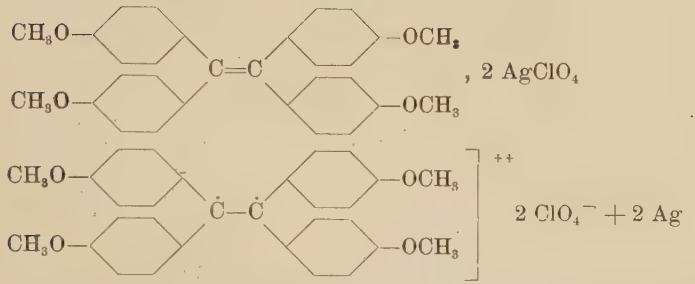
Tetramethoxytetraphenyläthylen.

Das Äthylen wurde nach L. Gattermann und J. Fontaine aus Dianiſylthioketon und Kupferpulver gewonnen.[12])

11) B. 28, II, 2869 (1895); Diſſertation Bonn 1928, 30.

12) B. 28, II, 2874 (1895); Diſſertation Bonn 1928, 31.

1.) Umſetzung mit Silberperchlorat.



In Anlehnung an die Arbeiten von O. Lücker [13]) verſuchte ich, ein Anlagerungsprodukt von Silberperchlorat an obiges Äthylen zu erhalten. Zu dem Zweck löſte ich 0,2 g Äthylen in 10 ccm Chloroform und gab dazu eine eſſigſaure Löſung von 0,3 g Silberperchlorat. Es trat ſofort eine tief blaue Farbe auf, die jedoch bei Zugabe von abſolutem Äther zerſetzt wurde.

Die gleiche Farbe trat auf, wenn eine Löſung des Äthylens in Chloroform mit feſtem Silberperchlorat erhitzt wurde.

Auch bei Zugabe einer methylalkoholiſchen Löſung von Silberperchlorat zu einer Löſung des Äthylens in Chloroform trat die Farbe auf, (ſchon in der Kälte) doch konnte der Farbſtoff in keinem Fall iſoliert werden, da er bei Zugabe von Äther ſofort der Zerſetzung unterlag.

Gibt man jedoch unter Eiskühlung zu einer Löſung von 0,2 g Äthylen in Chloroform (10 ccm) eine ätheriſche Löſung von 0,3 g Silberperchlorat, dann tritt nur eine geringe blau-grüne Färbung der Löſung ein. Sehr bald ſcheiden ſich aus dieſer Miſchung graue einheitliche Kriſtalle ab. Die Subſtanz wird abfiltriert und mit Äther gewaſchen. Sie iſt exploſiv und enthält Silber. Beim Schmelzen wird der Körper blau, ebenſo beim Löſen in heißen Löſungsmitteln wie: Alkohol, Eiseſſig und Chloroform, unter Abſcheidung von metalliſchem Silber. Die Farbe geht in den Löſungen jedoch ſehr bald zu-

13) R. Wizinger und O. Lücker, Diſſertation Bonn 1929, 52.

rück. In der Kälte ist der Körper lediglich in Pyridin und Eisessig mit schwach gelber Farbe löslich.
Zersetzungspunkt: 259° unter vorherigem Schmelzen und Dunkelfärben.

Analyse: 0,0858 g Substanz 0,0179 g Ag
0,0434 g Substanz 0,0132 g AgCl

$C_{30}H_{28}O_4(AgClO_4)_2$ berechnet: 24,90% Ag; 8,20% Cl
gefunden: 21,54% Ag; 7,53% Cl.

Die Analysenwerte sind ungenau, da der Körper (das Anlagerungsprodukt) stets etwas in die Dicarbeniumverbindung übergeht, was ja an der auftretenden Blaufärbung sehr leicht zu erkennen ist.

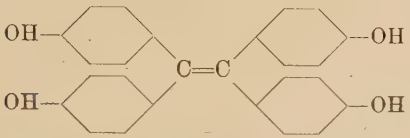
2.) Umsetzung mit Ferrichlorid.

Beim Erhitzen von entsprechenden Mengen Äthylen mit subl. Ferrichlorid in trockenem Benzol trat sofort eine tief violett-blaue Farbe auf. Dieser Farbstoff war etwas beständiger als das durch den Umsatz des Äthylens mit Silberperchlorat erhaltene, doch war die Zersetzlichkeit immer noch so groß, daß eine Isolierung des Farbstoffs durch Fällen mit Äther nicht gelang. Eine Lösung des Farbstoffs in Chloroform war schon recht beständig, Kristallisationsversuche mißlangen jedoch.

Um in absolut wasserfreiem Lösungsmittel zu arbeiten, wurde eine Mischung von 80 Teilen Essigsäure und 20 Teilen Essigsäureanhydrid bereitet und zwei Tage stehen gelassen. In dieser Mischung wurden dann die entsprechenden Mengen subl. Ferrichlorid und Äthylen gelöst und die kalten Lösungen zusammengegeben. Es trat auch hier sofort die charakteristische violett-blaue Farbe auf. Ein Versuch, diesen Farbstoff als Perchlorat zu fällen gelang nicht. Es konnte jedoch bei vorsichtigem Einengen der Farbstofflösung im Vakuum eine Spur von blau-schwarzen Kristallen beobachtet werden, die bei dem Versuch, sie zu isolieren, sich zersetzten.

Mit Silbernitrat, Kupfernitrat, Kupfersulfat und Mercurichlorid konnte das Äthylen nicht in Reaktion gebracht werden.

Tetraoxytetraphenyäthylen.



Die Verbindung wurde nach den Angaben von A. Behr[14]) dargeſtellt. Reines Tetraphenyläthylen wird mit konzentrierter Schwefelſäure ſulfuriert und das Bariumſalz der Sulfoſäure der Alkaliſchmelze unterworfen. Nach Löſen der Schmelze in Waſſer und Anſäuern mit Salzſäure, wird der entſtandene Niederſchlag mit Eiseſſig ausgezogen. Die Ausbeuten bei dieſer Methode ſind, wohl durch unvollſtändiges Sulfurieren wie durch Verluſte bei der Alkaliſchmelze äußerſt unbefriedigend. Es wurde deshalb der Verſuch gemacht, das Äthylen auf einem andern, zugänglicheren Weg darzuſtellen.

1.) Aus Tetraaminotetraphenyläthylen.

Das Äthylen wird unter guter Kühlung innerhalb 10 Stunden nach der bekannten Methode diazotiert und das Reaktionsprodukt gut mit Waſſer gekocht. Es fällt ein hell-brauner Körper aus, der jedoch kein Tetraoxytetraphenyläthylen iſt. Es dürfte wohl ſehr ſchwer fallen, alle vier Aminogruppen im Tetraaminotetraphenyläthylen zu diazotieren, ſodaß das vorliegende Produkt neben Oxy- auch noch Aminogruppen enthalten dürfte.

2.) Aus Tetramethoxytetraphenyläthylen.

1 g Tetramethoxytetraphenyläthylen wird in 25 ccm Benzol gelöſt und mit 7 g Aluminiumbromid in 50 ccm Benzol verſetzt. Es tritt ſofort eine Rotfärbung auf, die nach drei bis vierſtündigem Kochen verſchwindet. Nach dieſer Zeit hat ſich ein Teer abgeſetzt. Die benzoliſche Löſung wird abgegoſſen und der Teer mit Natronlauge zerſetzt. Nach einmaligem Aufkochen wird die ſchmutzig grüne Löſung filtriert und ſchwach mit Salzſäure angeſäuert. Der ausfallende, blaß rot-violette Niederſchlag wird abfiltriert und aus heißem Eiseſſig mehrfach umkriſtalliſiert. Das Tetraoxytetraphenyl-

14) B. 5, 277 (1892).

äthylen wird in farblosen Kristallen erhalten, die beim Trocknen stets ein wenig violett gefärbt werden.

Schmelzpunkt: 319 bis 321°.

Das Äthylen löst sich in Alkalien mit schmutzig grüner Farbe. 1 g Tetramethoxytetraphenyläthylen liefert 0,3 g reines Tetraoxytetraphenyläthylen, das sind 33% der theoretischen Ausbeute.

Umsetzung mit Tetraoxytetraphenyläthylen.

Der Umsatz des Äthylens mit Silberperchlorat und Ferrichlorid führt in Eisessig wie in Methanol zu den charakteristischen blauvioletten Farbstoffen. Die Farbe geht in beiden Fällen sehr bald nach rot, der Farbe des Säureabspaltungsproduktes zurück. (Formel siehe Seite 18) Spuren von Wasser bedingen einen wesentlich schnelleren Rückgang der Farbe. Ein festes Produkt kann wegen der sehr großen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen nicht erhalten werden.

Beim Umsatz mit Silbernitrat, Kupferchlorid und Kupfersulfat konnte nur das Säureabspaltungsprodukt beobachtet werden. Geringes Erwärmen führte zur weiteren Zersetzung.

Der Umsatz mit Queckssilberchlorid führte zu keinem Ergebnis. Die Versuche mit Silberperchlorat und Silbernitrat ergaben eine Abscheidung von metallischem Silber.

Xanthon

wurde nach W. H. Perkin[15]) aus Salicylsäure und Essigsäure anhydrid gewonnen.

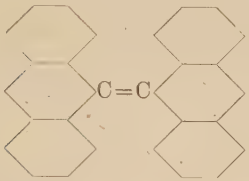
Dixanthylen

wurde nach Gurgenjanz und v. Kostanecki[16]) durch Reduktion des Xanthons mit Zinkstaub in Eisessig dargestellt.

15) B. 16, 339 (1883).
16) B. 28, 2310 (1895).

Umsetzungen mit Dixanthylen.

1.) Mit Silberperchlorat.



3,6 g Dixanthylen werden in Eisessig aufgeschlämmt und mit einer essigsauren Lösung von 4,2 g Silberperchlorat versetzt. Man erhitzt 1/4 Stunde und erhält so einen roten Niederschlag, der abfiltriert und mit kaltem Eisessig gewaschen wird.

Der trockene Körper ist äußerst explosiv; sein Verpuffungspunkt liegt um 335°. Beim Glühen bleibt metallisches Silber zurück.

In kaltem Wasser ist der Körper unlöslich; in der Hitze tritt Zersetzung ein. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen mit rot-oranger Farbe. Pyridin löst wenig mit roter Farbe. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist der Körper unlöslich.

Zur Analyse wurde die Substanz nochmals gereinigt, indem sie mit Xylol ausgekocht wurde.

Analyse:

0,0267 g Substanz verbrauchen (in HNO_3 gelöst) 0,69 ccm n/10
0,0560 g Substanz verbrauchen (in HNO_3 gelöst) 1,46 ccm NaCl-
0,0775 g Substanz verbrauchen (in HNO_3 gelöst) 2,00 ccm Lösung.

$C_{26}H_{16}O_6(AgClO_4)_2$ berechnet: 27,90% Ag
gefunden: 27,85% Ag
28,15% Ag
27,90% Ag.

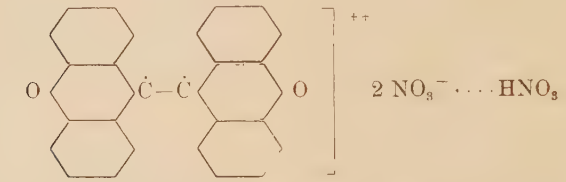
Der Umsatz von Dixanthylen mit Silberperchlorat wurde auch in trockenem Toluol vorgenommen. Es entstand ein braunes Produkt, das dieselben Eigenschaften zeigte, wie das in Eisessig erhaltene rote Produkt.

Analyse:

0,0427 g Substanz verbrauchen 1,10 ccm n/10 NaCl-Lösung.

$C_{26}H_{16}O_6(AgClO_4)_2$ berechnet: 27,90% Ag
gefunden: 27,81% Ag.

2.) Umſetzung mit Silbernitrat.

I. 

Beim Umſatz von Dixanthylen mit Silbernitrat in Eiseſſig tritt beim Erwärmen erſt eine Rotfärbung auf, die jedoch ſehr bald unter Entwicklung nitroſer Gaſe ſich bis zum ſchwachen Gelb aufhellt. Aus dieſer Löſung iſt dann nur noch Xanthon zu iſolieren. Auch ein Arbeiten bei Temperaturen von 60 bis 65°, wie W. Brunnert[17]) ſie zur Darſtellung ſeines Dixanthylennitrats aus Dixanthylen und konz. Salpeterſäure gebraucht, erweiſt ſich als nicht gangbar, da auch hierbei eine Zerſetzung unter Stickoxydentwicklung ſtattfindet.

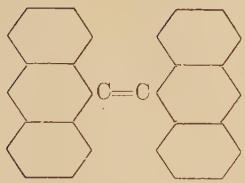
Schüttelt man dagegen eine Aufſchlämmung von 1 g Dixanthylen in kaltem Eiseſſig mit 5 g feinpulveriſiertem Silbernitrat ein bis zwei Stunden, dann erhält man ohne Stickoxydentwicklung eine rote kriſtalline Subſtanz. Sie erweiſt ſich unter dem Mikroſkop jedoch nicht als einheitlich. Eine Reinigung iſt nur möglich, indem man zuerſt mit verdünnter Salpeterſäure wäſcht, um das überſchüſſige Silbernitrat zu entfernen, dann mit Chloroform behandelt, um nicht umgeſetztes Äthylen auszuwaſchen.

Der ſo erhaltene rote kriſtalline Körper iſt rein; er enthält kein Silber. In den bekannten organiſchen Löſungsmitteln iſt die Subſtanz unlöslich, z. T. tritt Zerſetzung ein. Mineralſäuren löſen mit rot-oranger Farbe.

Analyſe:

49,04 mg Subſtanz, 3,28 ccm N_2, 753 m/m, 22°.
$C_{26}H_{16}O_2(NO_3)_2 \cdot HNO_3$ berechnet: 7,68% N_2
gefunden: 7,65% N_2.

17) R. Wizinger und W. Brunnert, Diſſertation Bonn 1930, 29.

II. 

0,8 g Silbernitrat werden in möglichſt wenig Waſſer gelöſt und zu einer Aufſchlämmung von 0,8 g Dixanthylen in 50 ccm Eſſigſäureanhydrid gegeben. Das Ganze wird bis zur eben beginnenden Reaktion ſchwach erwärmt, keinesfalls über 50°, da ſonſt Zerſetzung eintritt, und dann etwa eine Viertelſtunde kräftig geſchüttelt. Das Äthylen nimmt ſo langſam eine von gelb über orange nach leuchtendrot gehende Farbe an. Es wird filtriert und mit ſehr viel Anhydrid gewaſchen. Der erhaltene Körper iſt ſilberhaltig. In den bekannten organiſchen Löſungsmitteln iſt er unlöslich; Mineralſäuren löſen ihn mit orange-roter Farbe.

Analyſe:

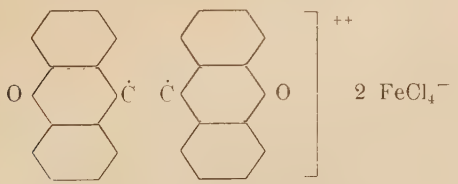
14,18 mg Subſtanz, 0,58 ccm N_2, 759 m/m, 23°.

0,0537 g Subſtanz 0,0167 g Silber

$C_{26}H_{16}O_2(AgNO_3)_2$ berechnet: 4,00% N_2; 30,86% Ag.

gefunden: 4,51% N_2; 31,10% Ag.

3.) Umſetzung mit Ferrichlorid.



3,6 g Dixanthylen werden in 50 ccm Eiseſſig aufgeſchlämmt und mit einer eſſigſauren Löſung von 3,3 g ſubl. Ferrichlorid verſetzt. Man erhitzt etwa 10 Minuten und kocht den erhaltenen roten Niederſchlag zur Reinigung nochmals mit Eiseſſig aus. Das Doppelſalz wird abfiltriert und im Trockenſchrank bei 100° ſolange getrocknet, bis kein Geruch nach Eiseſſig mehr wahrzunehmen iſt.

Der Körper bildet leuchtend rote Kriſtällchen. Er beginnt ſich

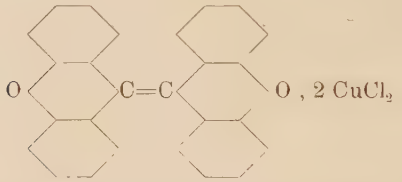
bei 260° zu zerſetzen (unter Dunkelfärbung) und ſchmilzt bei 310 bis 315°.

In allen üblichen Löſungsmitteln iſt die Subſtanz unlöslich, etwas löslich iſt ſie in verdünnter Salzſäure. In Alkohol wird ſie zerſetzt.

Analyſe:

0,0462 g Subſtanz 0,0703 g AgCl
0,0934 g Subſtanz 0,0192 g Fe_2O_3
$C_{26}H_{16}O_2(FeCl_4)_2$ berechnet: 37,57% Cl; 14,80% Fe.
gefunden: 37,64% Cl; 14,08% Fe.

4.) Umſetzung mit Kupferchlorid.



0,9 g Dixanthylen werden in 25 ccm heißem Aniſol gelöſt und mit einer Löſung von 0,85 g kriſtalliſiertem Kupferchlorid in Aceton verſetzt. Es fällt ſofort ein gelb-oranger Körper, der in allen üblichen organiſchen Löſungsmitteln unlöslich iſt. Die Subſtanz erweiſt ſich als kupferhaltig. Zur Analyſe wird ſie mit Aceton und Aniſol zur Entfernung etwa nicht umgeſetzter Ausgangsmaterialien ausgekocht.

Schmelzpunkt: 244°.

Analyſe:

0,0541 g Subſtanz 0,0489 g AgCl
$C_{26}H_{16}O_2(CuCl_2)_2$ berechnet: 22,57% Cl
gefunden: 22,36% Cl.

5.) Umſetzung mit Mercurichlorid.

Ein Umſatz des Äthylens mit Mercurichlorid wird nur erzielt, wenn man die beiden Komponenten zuſammen erhitzt. Man erhält einen kirſch-roten Farbſtoff, deſſen Iſolierung jedoch große Schwierigkeiten bereitet. Der Farbſtoff iſt nämlich nur in Aniſol und Eſſig-

ſäureanhydrid einigermaßen löslich, beides Löſungsmittel, die in der Hitze auch Mercurichlorid gut löſen. Der erhaltene Körper iſt alſo ſtets in hohem Maße mit Mercurichlorid verunreinigt. Verſuche, das Mercurichlorid durch Waſchen, z. B. mit wäſſriger Kochſalzlöſung zu entfernen, ſcheitern, da ſich die Verbindung dabei zerſetzt. Da außerdem bei der Darſtellung eine weitgehende Zerſetzung unter Abſcheidung von Kohlenſtoff eintritt, iſt von der Iſolierung des Körpers abgeſehen worden.

Der Umſatz des Äthylens mit Kupfernitrat und Kupferſulfat führte zu keinem Ergebnis.

Thioxanthon

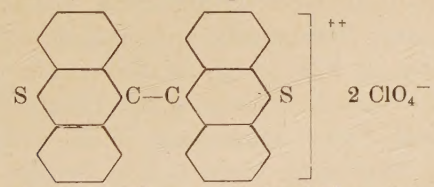
wurde aus Thioſalicylſäure mit Benzol und konzentrierter Schwefelſäure dargeſtellt. [18])

Thiodixanthylen

wurde durch Reduktion des Thioxanthons in ſiedendem Eiseſſig mit Zinkſtaub erhalten. [19])

Umſetzungen mit Thiodixanthylen.

1.) Mit Silberperchlorat.



1 g Äthylen wird in heißem Aniſol gelöſt und mit einer Löſung von 1,1 g Silberperchlorat in heißem Aniſol verſetzt. Im Moment der Zugabe tritt eine ſchmutzig braune Farbe auf, die nach einigen Sekunden unter ſpontaner Silberabſcheidung in ein Kirſch-rot übergeht. Man erhitzt noch kurze Zeit, filtriert vom ausgeſchiedenen Silber ab und verſetzt nach dem Erkalten bis zur auftretenden Trübung mit Äther. Aus dieſem Gemiſch kriſtalliſieren innerhalb 48 Stunden ſchöne rote Kriſtalle. Sie können aus Aniſol/Äther, aber

18) Journ. Chem. Soc. 97, II, 1296 (1910).

19) F. Mayer, B. 42, 1136 (1909); C. 1909, 1573.
R. Wizinger und W. Brunnert, Diſſertation Bonn 1930, 43.

auch aus heißem Eiseſſig umkriſtalliſiert werden.

Die Verbindung zerſetzt ſich in heißem Alkohol und Waſſer. Eiseſſig, Aniſol löſen gut, Toluol und Benzol Spuren mit kirſchroter Farbe. Pyridin löſt den Körper in der Kälte wie in der Hitze mit gelber Farbe.

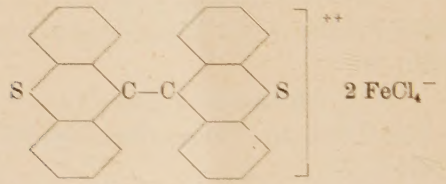
Analyſe:

0,0751 g Subſtanz 0,0361 g AgCl

$C_{26}H_{16}S_2(ClO_4)_2$ berechnet: 12,00% Cl

gefunden: 11,89% Cl.

2.) Mit Eiſenchlorid.



1 g Äthylen wird in Chlorbenzol gelöſt und in der Siedehitze mit 1 g ſubl. Ferrichlorid in 10 ccm Methanol verſetzt. Es fällt ſofort ein eiſenhaltiger roter Niederſchlag kriſtallin aus, der aus heißem Aniſol unter Ätherzugabe umkriſtalliſiert wird.

Die Verbindung löſt ſich in Waſſer wenig unter Zerſetzung. In Alkohol tritt ebenfalls Zerſetzung ein. Eiseſſig löſt wenig, Aniſol gut mit rot-oranger Farbe. Spurenweiſe iſt die Verbindung in Toluol und Benzol mit rot-oranger Farbe löslich. Pyridin löſt in der Kälte wie in der Hitze mit gelber Farbe.

Analyſe:

0,0474 g Subſtanz 0,0682 g AgCl

0,1326 g Subſtanz 0,0266 g Fe_2O_3

$C_{26}H_{16}S_2(FeCl_4)_2$ berechnet: 35,99% Cl; 14,21% Fe.

gefunden: 35,59% Cl; 14,03% Fe.

3.) Mit Kupferchlorid.

1 g Äthylen wird in 50 ccm Chlorbenzol gelöſt und in der Siedehitze mit 0,8 g kriſtalliſiertem Kupferchlorid in 10 ccm Aceton verſetzt. Es fällt ſofort ein violett-brauner Körper, der abfiltriert

und mit Chlorbenzol gewaſchen wird. Die Subſtanz iſt kupferhaltig; ſie zerſetzt ſich beim Liegen an der Laborluft in wenigen Tagen. In ſämtlichen Löſungsmitteln tritt Zerſetzung ein.

Analyſe:

	0,0238 g Subſtanz	0,0201 g AgCl
$C_{26}H_{16}S_2(CuCl_2)_2$	berechnet:	21,48% Cl
	gefunden:	20,89% Cl.

4.) Mit Mercurichlorid.

Mit Mercurichlorid konnte ein Umſatz mit dem Äthylen wie beim Dixanthylen ebenfalls nur durch Zuſammenerhitzen der beiden Komponenten erzielt werden. Auch hier wird ein roter Farbſtoff beobachtet, auf deſſen Iſolierung mit der beim Dixanthylen angegebenen Begründung verzichtet wurde.

Der Umſatz des Äthylens mit Silbernitrat, Kupfernitrat und Kupferſulfat führte zu keinem Ergebnis.

Lebenslauf.

Am 22. Auguſt 1911 wurde ich, Georg Läufer, als Sohn des Kaufmanns Georg Läufer und ſeiner Ehefrau geborene Riedel, in Bochum geboren. Ich bin ariſcher Abſtammung und evangeliſcher Konfeſſion.

Nach vierjährigem Beſuche der Volksſchule zu Bochum wurde ich Oſtern 1921 in die Sexta der Goethe-Oberrealſchule zu Bochum aufgenommen und erlangte dort Oſtern 1930 das Zeugnis der Reife. Ich widmete mich alsdann an der Univerſität in Marburg a. L. (Sommer-Semeſter 1930 bis Winter-Semeſter 1931/32) und an der Univerſität in Bonn (Sommer-Semeſter 1932) dem Studium der Naturwiſſenſchaften mit dem Ziel des Staatsexamens für Lehramtskandidaten. Im Winter-Semeſter 1932/33 begann ich an der nämlichen Univerſität das Studium der Chemie, legte dort im Sommer 1934 das erſte Verbandsexamen und Ende 1935 das zweite Verbandsexamen bei Herrn Profeſſor Dr. h.c. P. Pfeiffer ab. Mit der vorliegenden Diſſertation begann ich im Januar 1936 unter Leitung des Herrn Profeſſors Dr. R. Wizinger, und beendete deren experimentellen Teil im September 1937.

Zu Beginn des Winter-Semeſters 1936/37 erhielt ich am Bonner chem. Inſtitut eine Hilfsaſſiſtentur (Praktikum für Zahnmediziner), die ich bis zum Ende des Sommer-Semeſters 1937 verwaltete.

Tag der mündlichen Prüfung 24. November 1937.